

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES
CATALÍTICOS DE LEITO FIXO: AVALIAÇÃO DE
DIFERENTES CONFIGURAÇÕES PARA O
FLUIDO REFRIGERANTE**

Autor: Edvaldo Rodrigo de Moraes

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-Orientador: Eduardo Coselli Vasco de Toledo

Campinas - São Paulo

Março de 2004

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES
CATALÍTICOS DE LEITO FIXO: AVALIAÇÃO DE
DIFERENTES CONFIGURAÇÕES PARA O
FLUIDO REFRIGERANTE**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

**Autor: Edvaldo Rodrigo de Moraes
Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Co-Orientador: Eduardo Coselli Vasco de Toledo**

Campinas - São Paulo

Março de 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

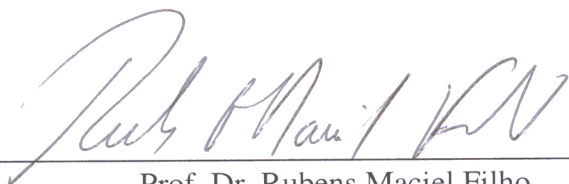
M792m Morais, Edvaldo Rodrigo de
Modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito
fixo: avaliação de diferentes configurações para o fluido
refrigerante / Edvaldo Rodrigo de Morais.--Campinas, SP:
[s.n.], 2004.

Orientadores: Rubens Maciel Filho, Eduardo Coselli
Vasco de Toledo

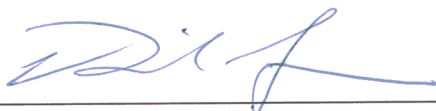
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Reatores químicos. 2. Modelos matemáticos. I.
Maciel Filho, Rubens. II. Toledo, Eduardo Coselli Vasco
de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

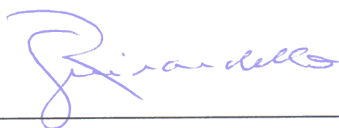
Dissertação de Mestrado defendida por Edvaldo Rodrigo de Moraes e aprovada em 23 de Março de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

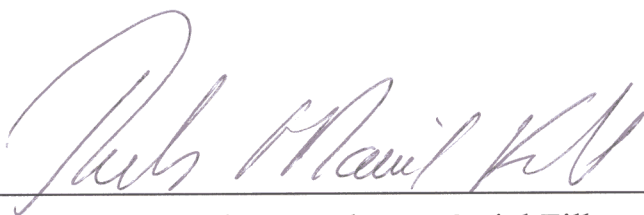


Prof. Dr. Reinaldo Giudici



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in dark ink, reading "Rub Maciel Filho", written in a cursive style. The signature is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Orientador

A handwritten signature in dark ink, reading "Eduardo Coselli Vasco de Toledo", written in a cursive style. The signature is positioned above a horizontal line.

Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo
Co-orientador

*Dedico este trabalho aos
meus pais Luiz e Chlery,
meus irmãos Edson e
Edmilson e demais
familiares, pelo apoio e
confiança.*

Agradecimentos

Ao professor e amigo Dr. Rubens Maciel Filho pela orientação, confiança e incentivo nas diversas fases deste trabalho.

Ao amigo Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo, corinthiano, pela co-orientação, apoio e incentivo em todos os momentos deste trabalho, pelas longas conversas sobre futebol e em especial sobre nosso querido SC Corinthians Paulista.

Aos meus pais Luiz e Chlery, meus irmãos Edson e Edmilson e demais familiares, Daniele, Gislene, Matheus e Ludmila pelo apoio, confiança e incentivo.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, em especial a professora Dr. Maria Regina Wolf Maciel.

Aos professores Dr. Reinaldo Giudici e Dr. Reginaldo Guirardello, pelos comentários e sugestões que propiciaram o enriquecimento deste trabalho.

A comunidade “Shadu” Jeferson (Shaduzão), Agremis e Coutinho.

Aos amigos do LOPCA/LDPS Basilino, Mardonny, Favinha, Milene, Rodrigo, Delba, Vanessa, André Jardini, Natascha, Caliane, Marcela, Florentino, Fabio, Meleiro, Rubão, Aline, Julio, Igor, Cristiano, Mario, Leonardo(LMSPQ), Eduardo Sabanai (Alpargatas).

A CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela bolsa de estudo.

Resumo

Os reatores catalíticos de leito fixo são um dos equipamentos mais importantes dentro da indústria química e petroquímica. Portanto existe um grande incentivo para se projetar reatores de alto desempenho desde que estes possam levar a altas taxas de produção, ao rendimento e a seletividade quase total, garantindo ainda uma operação segura. Em reatores onde ocorram reações fortemente exotérmicas uma das principais características é o surgimento do ponto quente ou “*hot spot*”, o qual é normalmente localizado perto da entrada do reator e que eleva repentinamente a temperatura do reator em direção a um máximo. Conseqüentemente, esses pontos devem ser mantidos dentro de certos limites, pois podem levar a conseqüências indesejáveis, tais como a queda de seletividade no caso de reações competitivas, desativação do catalisador e especialmente o perigo do descontrole da temperatura do reator (“*runaway*”).

Com um modelo matemático suficientemente representativo do processo é possível propor configurações alternativas de refrigeração alcançando assim um alto desempenho. Esse é o objetivo deste trabalho, explorar os benefícios das formas convencionais de refrigeração, denominadas co e contra-corrente, para projetar uma nova configuração de refrigeração, utilizando ambas as formas convencionais simultaneamente. Desta forma, espera-se aproveitar as vantagens que cada uma das configurações convencionais de refrigeração tem a oferecer.

Para o estado estacionário os modelos pseudo-homogêneos bidimensionais de reatores catalíticos de leito fixo, os quais incorporam as capacidades térmicas do fluido e do sólido, $(\rho C_p)_f$ e $(\rho C_p)_s$, respectivamente, foram utilizados. Como caso de estudo, foi considerada a reação de oxidação do etanol a acetaldeído tanto sobre catalisador de Fe-Mo quanto de Cobre Oxidado. Ambas são reações fortemente exotérmicas, e representam uma

importante classe dentro dos processos industriais.

Dando seqüência ao trabalho foi realizado um estudo de otimização para as quatro configurações do fluido refrigerante propostas a fim de identificar as melhores condições de refrigeração e propriedades do fluido refrigerante para reduzir os custos energéticos. As análises foram realizadas considerando algumas restrições para os parâmetros operacionais e de projeto do fluido refrigerante, de forma a avaliar seus efeitos sobre o desempenho do reator.

Finalmente para o regime transiente foram considerados os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo, com o fluido refrigerante escoando em co-corrente e contracorrente, visando observar o deslocamento do ponto quente ao longo do tempo, e analisar a influência da alteração do fluxo de refrigeração sobre o comportamento dinâmico do reator.

Abstract

Fixed bed catalytic reactors are one of the most important kinds of piece of equipment in the chemical and petrochemical industries. Therefore, it is a large incentive for the design of high performance reactors, since this may lead to large production rate, almost total yield and selectivity while ensuring safe operation. In reactors where strong exothermic reactions occurs one of the principal characteristics are the occurrence of the hot spot, which normally is located near to the entrance of reactor and which suddenly raises the temperature of the reactor in direction to a maximum. Consequently, these points must be inside of certain limits, because it takes to undesirable consequences, such as decrease of selectivity in the case of competitive reactions, deactivation of catalyst and especially the appearance of the temperature runaway of the reactor.

With a suitable process representation it is possible to propose alternative configurations so that high performance can be achieved. This is the scope of this work, which explores the benefits of both conventional cooling modes, namely co and counter-current, to design a new fixed bed catalytic reactor using both conventional modes of refrigeration simultaneously, so that it is possible to take advantage of the positive features of each cooling mode.

For the steady state, a pseudo-homogeneous model which incorporates the thermal capacities of the fluid and the solid, $(\rho C_p)_f$ and $(\rho C_p)_s$, respectively, was used. As a case study, the catalytic oxidation of ethanol to acetaldehyde over Fe-Mo and Oxidated Copper catalyst were considered. It is a strongly exothermic reaction, representative of an important class of industrial processes.

In the sequence of the work, an optimization was performed using the proposed coolant designs to identify the best operating conditions and coolant properties in order to

achieve lower energy costs. Analyses were carried out with some regards to the operating and designs parameters of the coolant, in order to evaluate their effects on the performance of the reactor.

Finally, the dinamic state for both models were considered (pseudo-homogenous and heterogeneous) with the coolant flow in co-current and counter-current modes, the objective was to analyze the displacement of the hot spot along the time as well as the influence change in the coolant flow over the dinamic behaviour of the reactor.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	ix
Nomenclatura	xi
1 Introdução	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Organização do Trabalho.....	3
2 Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais	5
2.1 Reatores Catalíticos de Leito Fixo	5
2.2 Modelos Matemáticos	9
2.3 Fenômenos de Transferência de Calor e Massa	14
2.3.1 Processos de Transferência de Massa no Interior de Sólidos Porosos	15
2.3.2 Processos Externos de Transferência de Massa	16
2.3.3 O Fenômeno da Dispersão.....	17
2.3.4 Transferência de Calor em Reatores Catalíticos de Leito Fixo	18
2.3.5 Coeficiente de Convecção na Parede do Reator.....	18
2.3.6 Coeficientes de Condutividade Térmica Efetiva Radial.....	19
2.4 Conclusões.....	20

3 Modelos Matemáticos	21
3.1 Reação de Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído	21
3.1.1 Equação da Taxa de Reação com Catalisador de Fe-Mo	22
3.1.2 Equação da Taxa de Reação com Catalisador de Cobre Oxidado.....	24
3.2 Modelos Bidimensionais	25
3.2.1 Modelos Pseudo-Homogêneos	26
3.2.1.1 Modelo Pseudo-Homogêneo Clássico.....	27
3.2.1.2 Modelos Pseudo-Homogêneos Modificados	30
3.2.2 Modelo Heterogêneo	36
3.3 Técnicas Numéricas.....	40
3.4 Integração Numérica.....	43
3.5 Conclusões.....	43
 4 Simulação em Regime Estacionário	 45
4.1 Regime Estacionário.....	45
4.1.1 Efeito da Consideração ou não da Variação das Propriedades Físico-Químicas e Coeficientes de Transferência do Reator.....	47
4.2 Influência da Configuração de Troca Térmica no Desempenho do Reator	50
4.2.1 Configurações Convencionais de Refrigeração.....	53
4.2.2 Configurações Alternativas de Refrigeração	56
4.2.3 Comparação entre as Configurações do Fluido Refrigerante Empregadas	60
4.3 Variação dos Parâmetros de Operação	62
4.4 Variação dos Parâmetros de Projeto	73
4.5 Conclusões.....	85
 5 Otimização do Reator	 87
5.1 Introdução.....	87
5.2 Método de Levenberg-Marquardt.....	87
5.3 Otimização do Reator	87
5.4 Conclusões.....	96

6 Simulação em Regime Transiente	97
6.1 Introdução.....	97
6.2 Modelos Heterogêneo e Pseudo-Homogêneo	97
6.3 Simulação dos Modelos.....	98
6.4 Conclusões.....	118
 7 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	 119
7.1 Conclusões.....	119
7.2 Sugestões de Trabalhos Futuros	120
 Referências Bibliográficas	 123
 Apêndice A	 133
Cinética da Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído.....	133
 Apêndice B	 141
Simulação Estacionária para Taxa de Reação sobre Catalisador de Cobre Oxidado.....	141
 Apêndice C	 167
Parâmetros Operacionais e de Projeto do Reator Catalítico de Leito Fixo.....	167

Lista de Figuras

2.1 Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo	7
2.2 Campos de temperatura em um reator catalítico de leito fixo, para uma reação exotérmica, criando movimento radial de calor e massa (Levenspiel, 1999).....	8
4.1 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Co-corrente) Propriedades Físicas, Coeficientes de Transferência, Temperatura de Refrigeração e Pressão do Reator variantes.....	46
4.2 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Co-corrente) Propriedades Físicas, Coeficientes de Transferência, Temperatura de Refrigeração e Pressão do Reator variantes.....	47
4.3 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Co-corrente).....	48
4.4 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Contra-corrente).....	49
4.5 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Co-corrente)	49
4.6 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Contra-corrente)	50
4.7 Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em co-corrente.....	53
4.8 Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em contra-corrente.....	53
4.9 Perfil Axial da Temperatura do Reator - Configuração Co-corrente	54
4.10 Perfil Axial da Temperatura do Reator - Configuração Contra-corrente	55
4.11 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Co-corrente)	55
4.12 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Contra-corrente)	56
4.13 Reator com Configuração Alternativa 1	56
4.14 Reator com Configuração Alternativa 2.....	57
4.15 Perfil Axial da Temperatura do Reator -Configuração Alternativa 1	58
4.16 Perfil Axial da Temperatura do Reator -Configuração Alternativa 2	58
4.17 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 1)	59

4.18 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 2)	59
4.19 Perfil Axial da Temperatura Média Radial para as quatro configurações empregadas	61
4.20 Perfil Axial da Conversão Média Radial para as quatro configurações empregadas ...	61
4.21 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Co-corrente)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	64
4.22 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Co-corrente)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	65
4.23 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Contra-corrente)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	65
4.24 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Contra-corrente)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	66
4.25 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	66
4.26 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	67
4.27 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 2)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	67
4.28 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 2)	
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	68
4.29 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante	68
4.30 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante	69
4.31 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Relação Ar/Etanol	69
4.32 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Relação Ar/Etanol	70
4.33 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Velocidade do Fluido Refrigerante	70
4.34 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Velocidade do Fluido Refrigerante	71
4.35 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Vazão Mássica dos Gases.....	71

4.36 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Vazão Mássica dos Gases.....	72
4.37 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Pressão de Entrada do Reator.....	72
4.38 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação na Pressão de Entrada do Reator.....	73
4.39 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação no diâmetro do tubo do Reator.....	75
4.40 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação no diâmetro do tubo do Reator.....	76
4.41 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação no diâmetro da Partícula de Catalisador	76
4.42 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação no diâmetro da Partícula de Catalisador	77
4.43 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação da Porosidade do Catalisador.....	77
4.44 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação da Porosidade do Catalisador.....	78
4.45 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação no ponto de Saída do Fluido Refrigerante	78
4.46 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)	
Variação no ponto de Saída do Fluido Refrigerante	79
4.47 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1)	80
4.48 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente)	80
4.49 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).....	81
4.50 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).....	81
4.51 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)	82
4.52 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)	82

4.53 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).....	83
4.54 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).....	83
4.55 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).....	84
4.56 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).....	84
5.1 Diferenças de temperaturas utilizadas na otimização do reator	90
5.2 Configuração co-corrente otimizada	92
5.3 Configuração Alternativa 1 otimizada.....	93
5.4 Configuração contra-corrente otimizada	94
5.5 Configuração Alternativa 2 otimizada.....	95
6.1 Malha de Pontos Gerados pela Colocação Ortogonal Dupla	99
6.2 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Co-corrente).....	100
6.3 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Co-corrente).....	101
6.4 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Co-corrente).....	101
6.5 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Co-corrente).....	102
6.6 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Contra-corrente)	102
6.7 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Contra-corrente)	103

6.8 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Contra-corrente)	103
6.9 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Contra-corrente)	104
6.10 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$	105
6.11 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$	106
6.12 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$	106
6.13 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$	107
6.14 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$	107
6.15 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$	108
6.16 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$	108
6.17 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$	109
6.18 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$	109
6.19 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$	110
6.20 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$	110
6.21 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$	111
6.22 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,025$	112

6.23 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,025$	112
6.24 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,13$	113
6.25 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,13$	113
6.26 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,30$	114
6.27 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,30$	114
6.28 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,025$	115
6.29 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 4% em T_{ro}	115
6.30 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,13$	116
6.31 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 4% em T_{ro}	116
6.32 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 4% em T_{ro} no ponto $z = 0,30$	117
6.33 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 4% em T_{ro}	117
B.1 Perfil da Temperatura Média Radial dos Modelos Estudados (Configuração Co- corrente).....	147
B.2 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído dos Modelos Estudados (Configuração Co-corrente).....	147
B.3 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO_2 dos Modelos Estudados (Configuração Co-corrente).....	148
B.4 Perfil Axial da Temperatura Média Radial para as quatro configurações empregadas	148
B.5 Perfil Axial da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído para as quatro configurações empregadas.....	149
B.6 Perfil Axial da Conversão Média Radial do Etanol a CO_2 para as quatro configurações empregadas	149
B.7 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1) Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	151

B.8 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1) Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	152
B.9 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO ₂ (Configuração Alternativa 1) Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases	152
B.10 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1) Variação na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante	153
B.11 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1) Variação na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante.....	153
B.12 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO ₂ (Configuração Alternativa 1) Variação na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante	154
B.13 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1) Variação na Vazão Mássica dos Gases.....	154
B.14 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1) Variação na Vazão Mássica dos Gases	155
B.15 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO ₂ (Configuração Alternativa 1) Variação na Vazão Mássica dos Gases.....	155
B.16 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1) Variação no diâmetro do tubo do Reator.....	157
B.17 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1) Variação no diâmetro do tubo do Reator	157
B.18 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO ₂ (Configuração Alternativa 1) Variação no diâmetro do tubo do Reator.....	158
B.19 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1) Variação no diâmetro da Partícula de Catalisador	158
B.20 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1) Variação no diâmetro da Partícula de Catalisador	159
B.21 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO ₂ (Configuração Alternativa 1) Variação no diâmetro da Partícula de Catalisador	159
B.22 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).....	160
B.23 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).....	161

B.24 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente).....	161
B.25 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)	162
B.26 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).....	162
B.27 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente).....	163
B.28 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1).....	163
B.29 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1)	164
B.30 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1)	164
B.31 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2).....	165
B.32 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2)	165
B.33 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2)	166
C.1 Seção Transversal do Reator.....	168

Lista de Tabelas

2.1 Algumas reações catalíticas industriais	6
2.2 Aspectos Tratados na Modelagem de um Reator Catalítico de Leito Fixo	12
2.3 Classificação dos Modelos para um Reator Catalítico de Leito Fixo.....	13
4.1 Variação dos Parâmetros de Operação	62
4.2 Variação dos Parâmetros de Projeto	73
5.1 Estimativas Iniciais dos parâmetros a serem otimizados e seus limites inferiores e superiores.....	91
6.1 Posições axiais adimensionais do reator geradas pelo método da Colocação Ortogonal	99
A.1 Parâmetros Cinéticos da Taxa de Reação com Catalisador de Fe-Mo	136
A.2 Parâmetros Cinéticos da Taxa de Reação com Catalisador de Cobre Oxidado	139
B.1 Variação dos Parâmetros de Operação	150
B.2 Variação dos Parâmetros de Projeto	156
C.1 Propriedades do Catalisador	178
C.2 Parâmetros utilizados na simulação em estado estacionário para a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	179
C.3 Parâmetros utilizados na simulação em estado estacionário para a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Cobre oxidado.....	180

Nomenclatura

A_{ext}	Área de transferência de calor do lado do refrigerante	m^2
A_{int}	Área de transferência de calor do lado do leito	m^2
a_m	Área de transferência de calor do catalisador	$m^2.kgcat^{-1}$
A_{medl}	Área de transferência de calor média logarítmica	
B_{ih}	Número de Biot	
Cp_g	Calor específico do gás reagente	$kcal.kg^{-1}.K^{-1}$
Cp_i	Calor específico molar da substância i	$kcal.kmol^{-1}.K^{-1}$
Cp_R	Calor específico do fluido refrigerante	$kcal.kg^{-1}.K^{-1}$
Cp_s	Calor específico do catalisador	$kcal.kgcat^{-1}.K^{-1}$
D_{eq}	Diâmetro equivalente da carcaça	m
D_{ef}	Difusividade efetiva radial	$m^2.h^{-1}$
D_{efi}	Difusividade efetiva intersticial	$m^2.h^{-1}$
D_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
D_s	Difusividade da partícula	$m^2.h^{-1}$
D_i	Diâmetro interno do tubo do reator	m
e	Espessura do tubo do reator	m
f	Fator de fricção da equação de Ergun, (Froment e Bischoff, 1990)	
G	Velocidade de fluxo mássico do gás reagente	$kg.m^{-2}.h^{-1}$
gc	Constante de conversão de unidades	$kcal.kgcat^{-1}.K^{-1}$
G_i	Velocidade de fluxo mássico intersticial	$kg.m^{-2}.h^{-1}$
h_f	Coeficiente de transferência de calor da partícula para o fluido	$kcal.m^{-2}.h^{-1}.K^{-1}$

k_g	Coeficiente de transferência de massa da partícula para o fluido	m.s^{-1}
k_i	Constantes cinéticas de Arrhenius	
L	Comprimento do reator	m
m_{total}	Massa total do gás reagente	kg
n_{total}	Número total de moles do gás reagente	kmol
Nu_R	Número de Nusselt	
P	Pressão do reator	atm
p	Emissividade térmica do sólido	
P_{AC}	Pressão parcial do acetaldeído	atm
P_{CO_2}	Pressão parcial do gás carbônico	atm
Pe_{mr}	Número de Peclet mássico radial	
P_{ET}	Pressão parcial do etanol	atm
P_{H_2O}	Pressão parcial da água	atm
$P_{média}$	Pressão radial média total do gás reagente	atm
PM_g	Peso molecular médio do gás reagente	kg.kmol^{-1}
PM_i	Peso molecular da substância i	kg.kmol^{-1}
PM_j	Peso molecular da substância j	kg.kmol^{-1}
P_{N_2}	Pressão parcial do nitrogênio	atm
P_o	Pressão na entrada do reator	atm
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	atm
P_{ref}	Pressão de referência	atm
Pr_g	Número de Prandtl do gás reagente	
Pr_R	Número de Prandtl do refrigerante	
r	Comprimento radial adimensional do reator	
R_{un}	Constante universal dos gases	$\text{atm.m}^3.\text{kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Re_c	Número de Reynolds do Refrigerante	
Re_g	Número de Reynolds do gás reagente	
r_p	Raio adimensional da partícula	
R_p	Raio da partícula	m
R_t	Raio do reator	m

R_W	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	$\text{kmol}_{\text{reag}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kgat}^{-1}$
R_{W1}	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	$\text{Nl} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{gcat}^{-1}$
R_{W2}	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Cobre Oxidado	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$
ε	Porosidade	
T	Temperatura adimensional do reator	
$T(I, z, t)$	Temperatura adimensional da parede do reator	
T_{fo}	Temperatura de alimentação	K
T_g	Temperatura do gás reagente	K
T_{go}	Temperatura adimensional da partícula do catalisador	
$T_{média}$	Temperatura radial média do gás reagente	K
T_R	Temperatura adimensional do fluido refrigerante	
T_{ref}	Temperatura de referência	K
T_{ro}	Temperatura do fluido refrigerante na alimentação	K
T_{so}	Temperatura de alimentação do catalisador	K
T_w	Temperatura de parede do tubo	K
U	Coefficiente global de transferência de calor	$\text{kcal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
u_R	Velocidade do fluido refrigerante	$\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$
V_g	Velocidade superficial	$\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$
Vol_g	Volume de gás	m^3
X	Conversão do etanol	
X_1	conversão do etanol	
X_2	conversão do etanol a gás carbônico	
X_g	Conversão na fase gasosa	
X_s	Conversão na fase sólida	
y_i	Fração molar da substância i	
y_j	Fração molar da substância j	
$y_{média,i}$	Fração molar radial média da substância i	
z	Comprimento axial adimensional do reator	

Letras Gregas

α_{rs}	Coeficiente de radiação entre partículas	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α_{rv}	Coeficiente de radiação entre vazios	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α_{we}	Coeficiente de filme na parede externa	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α_{wi}	Coeficiente de filme na parede interna	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
β	Coeficiente que depende da geometria da partícula e da densidade do leito, compreendido entre 0.9 e 1.0	
ΔH_R	Entalpia de reação molar	kcal.kmol^{-1}
$\Delta H_{\text{formação } i}$	Entalpia de formação da espécie i pura	kcal.kmol^{-1}
ΔH_{R1}	Entalpias de reação molar para as reações do etanol a acetaldeído	kcal.kmol^{-1}
ΔH_{R2}	Entalpias de reação molar para as reações do etanol a gás carbônico	kcal.kmol^{-1}
$\Delta H_R^{298.15\text{ K}}$	Entalpia de reação padrão	kcal.kmol^{-1}
ΔT_1	Diferença entre a temperatura do ponto quente e de entrada do reator	
ΔT_2	Diferença entre as temperaturas de entrada e saída do reator	
ϕ	Depende da densidade do leito, Froment e Bischoff (1990), Domingues (1992)	
Φ	Rendimento global	
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_{ef}^{din}	Condutividade térmica efetiva radial dinâmica	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_{ef}^{est}	Condutividade térmica efetiva radial estática	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_g	Condutividade térmica do gás reagente	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_i	Condutividade térmica da substância i	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_s	Condutividade da partícula	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_t	Condutividade térmica do material do tubo	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_1, λ_2	Valores escalares (pesos da função objetivo) a serem determinados	

μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente	$\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$
μ_i	Viscosidade dinâmica da substância i	$\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$
μ_j	Viscosidade dinâmica da substância j	$\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$
ν_i	Coefficiente estequiométrico da substância i	
ρ_B	Densidade aparente do leito	kgcat.m^{-3}
ρ_g	Densidade do gás reagente	kg.m^{-3}
ρ_R	Densidade do fluido refrigerante	kg.m^{-3}

Subscrito

ef	efetivo
i	intersticial
g	gás
o	alimentação
p	partícula
R	refrigerante
ref	referencia
s	sólido
t	tubo

Capítulo 1

Introdução

Reatores catalíticos de leito fixo são equipamentos muito utilizados em indústrias químicas e petroquímicas, sendo de importância fundamental para o bom desempenho da planta industrial a operação segura e eficiente do reator. Em reatores onde ocorram reações fortemente exotérmicas uma das principais características é o surgimento do ponto quente ou “*hot spot*”, o qual é normalmente localizado perto da entrada do reator e que eleva repentinamente a temperatura do reator em direção a um máximo. Conseqüentemente, esses pontos devem ser mantidos dentro de certos limites uma vez que podem comprometer a segurança do reator, além de causar uma rápida deterioração do catalisador.

Portanto, para estudar, projetar e analisar um reator catalítico de leito fixo, bem como otimizar sua operação é fundamental dispor de um modelo matemático suficientemente representativo do processo, o qual constitui importante ferramenta, pois facilita o entendimento sobre o comportamento estacionário e dinâmico do sistema, e possibilita testar diferentes condições operacionais de maneira mais rápida, barata e segura do que se fossem testadas diretamente sobre o processo industrial. Questões estas abordadas neste trabalho, enfocando principalmente o estudo da influência de diferentes configurações de refrigeração (co-corrente, contra-corrente e ambas simultaneamente, chamadas ao longo do texto de Alternativa 1 e 2, respectivamente) no comportamento do reator. Neste trabalho a reação de interesse é a oxidação catalítica do etanol a acetaldeído tanto sobre catalisador de Fe-Mo quanto de Cobre Oxidado, as quais apresentam equações de taxa complexas e se processam no interior de um reator catalítico de leito fixo. Por ser

uma reação fortemente exotérmica, o resfriamento deste equipamento é fundamental para a segurança do processo e para a obtenção do produto desejado com alta seletividade. Da mesma forma o sucesso de muitos processos industriais depende de uma troca de calor adequada de forma que uma operação estável possa ser obtida. Para tanto é necessário definir procedimentos que permitam tomar decisões quanto ao projeto do sistema tanto quanto ao seu procedimento operacional.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento de um reator catalítico de leito fixo através de sua modelagem matemática e posterior simulação estacionária e dinâmica para diferentes configurações do fluido refrigerante, com o intuito de verificar o efeito das condições do fluido refrigerante e da configuração “geométrica” do reator sobre seus perfis de temperatura, visando uma operação segura e competitiva com um baixo custo energético. Além do desenvolvimento de um “*software*” escrito em FORTRAN 77 capaz de permitir ao usuário o estudo de diversas configurações de refrigeração e diferentes condições de operação e de projeto, sendo também compatível com outras reações industriais.

Portanto, a primeira etapa do trabalho foi desenvolver modelos em estado estacionário que reproduzissem as principais características operacionais do reator e que também fossem de fácil solução matemática exigindo pouco tempo computacional para sua solução. A fim de atender essas exigências fez-se uso da modelagem pseudo-homogênea modificada, a qual incorpora as capacidades térmicas do fluido e do sólido, $(\rho C_p)_f$ e $(\rho C_p)_s$, respectivamente, considerando de maneira implícita a presença do sólido, além das variações nas propriedades físicas, parâmetros de transferência de calor e massa, na temperatura do fluido refrigerante e na pressão do reator, aspectos estes normalmente pouco considerados na literatura.

Em seguida foi realizada a simulação do reator em estado estacionário juntamente com análise da influência do fluido refrigerante sobre o comportamento do reator, através da utilização das configurações convencionais de refrigeração, co e contra-corrente. Após esse estudo foram propostos dois novos esquemas de refrigeração, que consistem em utilizar ambas as formas convencionais de operação (co e contra-corrente) em uma única

configuração, aliando as vantagens de cada uma, permitindo assim obter um controle mais efetivo da temperatura do reator além de um custo energético mínimo para o sistema.

Para a simulação do reator utilizou-se a equação da taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído tanto sobre catalisador de Fe-Mo quanto de Cobre Oxidado. Ambas são reações fortemente exotérmicas, e representam uma série de importantes reações de interesse industrial.

De posse desses conhecimentos, foi realizado também no estado estacionário o estudo de otimização para o fluido refrigerante empregado no reator. Esse estudo teve como objetivo encontrar um fluido ou uma composição de fluidos refrigerantes que atendessem a um ρ , C_p e u_R (velocidade do fluido refrigerante) otimizados, de forma a tornar mais eficiente o processo de troca térmica no reator.

Por último realizou-se um estudo do comportamento dinâmico do reator para as configurações de refrigeração co e contra-corrente, utilizando os modelos pseudo-homogêneo modificado e heterogêneo, analisando a influência que a mudança de direção no fluxo de refrigeração exerce sobre o comportamento dinâmico do reator.

1.2 Organização do Trabalho

O Capítulo 2 faz uma abordagem inicial sobre reatores catalíticos de leito fixo além de uma revisão bibliográfica sobre a modelagem desses equipamentos; em seguida é feita uma breve introdução sobre os processos de transferência de calor e massa presentes nos reatores catalíticos de leito fixo.

No Capítulo 3 são apresentados os modelos matemáticos desenvolvidos, as taxas de reação empregadas e um resumo sobre os métodos numéricos utilizados na discretização das equações do modelo.

Os resultados obtidos na simulação do reator em regime estacionário e o estudo do comportamento do reator frente à utilização de diferentes configurações de refrigeração são apresentadas no Capítulo 4.

No Capítulo 5 é feito o estudo de otimização do fluido refrigerante no estado estacionário para as diferentes configurações do fluido refrigerante.

O Capítulo 6 apresenta o estudo do comportamento dinâmico do reator para as configurações convencionais de refrigeração (co e contra-corrente), e finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas às conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais

Neste capítulo serão apresentadas as características básicas e os principais tópicos referentes à modelagem e simulação dos reatores catalíticos de leito fixo, além dos aspectos relacionados aos fenômenos de transferência de calor e massa existentes nesse tipo de equipamento e as referências bibliográficas mais relevantes para a concepção e realização deste trabalho.

2.1 Reatores Catalíticos de Leito Fixo

Desde a descoberta e a aplicação dos catalisadores sólidos aos processos químicos no começo do século XX, a indústria química se diversificou e cresceu de forma espetacular. Isto se deu através do desenvolvimento de novos processos e da atualização de processos existentes, muitos deles baseados no uso de catalisadores sólidos. A maior parte destes processos catalíticos envolvendo reagentes gasosos emprega reatores de leito fixo, Froment e Bischoff (1990).

Na Tabela 2.1 são apresentados alguns processos industriais que utilizam reatores catalíticos de leito fixo.

Tabela 2.1 Algumas reações catalíticas industriais

Reação	Matéria-Prima	Produto
Hidrogenação/desidrogenação	Benzeno	Ciclohexano
	Acetona	Álcool isopropílico
	Nitrobenzeno	Anilina
	Fenol	Ciclohexanol, cyclohexanona
	Etilbenzeno	Estireno
Oxidação	Etanol	Acetaldeído, Ácido Acético
	Etileno	Óxido de Etileno, Acetaldeído
	Metanol	Formaldeído
	<i>o</i> -xileno, naftaleno	Anidrido ftálico
	Butileno	Anidrido Maleico
Adição	Acetileno, HCl	Cloreto de Vinila
	Acetileno, Ácido Acético	Acetato de Vinila
Outros	Propileno, NH ₃ , O ₂	Acrilonitrila
	N ₂ , H ₂	Amônia

Na sua forma mais básica, um reator de leito fixo consiste em um tubo cilíndrico preenchido de forma compacta e imóvel por partículas de catalisador e o reagente em fase gasosa escoar através deste meio poroso, como mostrado na Figura 2.1. Este reator pode ser considerado como o cavalo de batalha da indústria química, devido ao número de reatores deste tipo nela empregados, e ao valor econômico dos materiais por eles produzidos, Hill (1977).

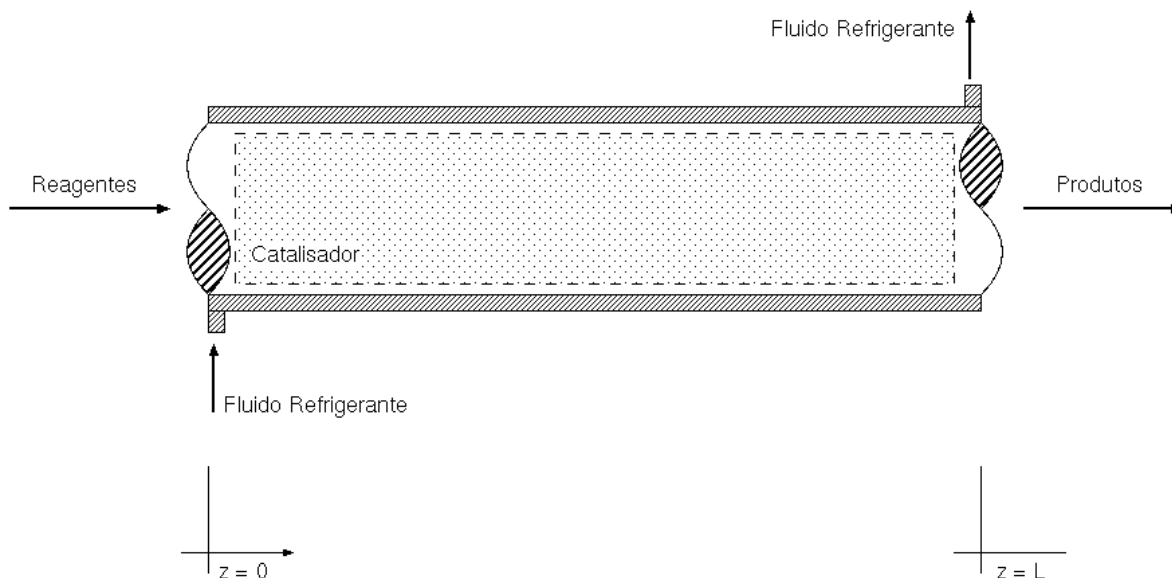


Figura 2.1 Esquema de um Reator Catalítico de Leito Fixo

O reator de leito fixo tem muitas vantagens únicas e valorizáveis em relação a outros tipos de configurações. Simplicidade, com conseqüente baixo custo de construção e manutenção, pouca necessidade de equipamentos auxiliares, graças justamente à fixação das partículas no leito, o que não exige unidades custosas de separação a jusante, e larga flexibilidade de operação figuram entre estas vantagens. Segundo Hill (1977), para reações ocorrendo em condições de temperatura extremamente altas ou altas pressões e empregando catalisadores sólidos, as considerações econômicas usualmente impõem que o processo somente se torne rentável quando um reator de leito fixo for empregado.

As dificuldades usualmente relacionadas com o emprego de reatores de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor. Isto se deve ao fato de que a taxa de liberação de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator. Em reações exotérmicas a taxa de reação pode ser relativamente maior à entrada do reator devido a maior concentração dos reagentes, logo a temperatura do reator tende a elevar-se repentinamente em direção a um máximo ou "*hot spot*". Em reatores não adiabáticos com reações exotérmicas a temperatura no eixo do leito pode ser muito diferente do que ocorre na parede, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes. A Figura 2.2 mostra para uma reação

exotérmica os tipos de movimento térmico e mássico que ocorrem quando o reator é resfriado nas paredes.

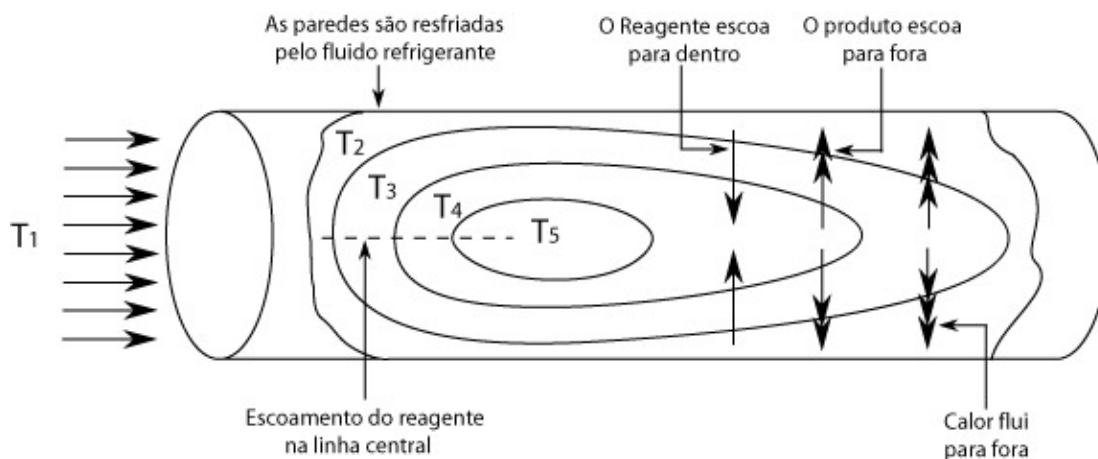


Figura 2.2 Campos de temperatura em um reator catalítico de leito fixo, para uma reação exotérmica, criando movimento radial de calor e massa (Levenspiel, 1999)

Alguns artifícios para superar estas dificuldades são conhecidos, um deles é o emprego de reatores multitubulares, tal como utilizado por McGreavy e Maciel Filho (1988), sendo apenas uma das formas de modificar apropriadamente a condição física do leito. Também o uso de diluentes inertes na alimentação, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte, permitem reduzir os efeitos térmicos da reação. O controle da temperatura do refrigerante externo e a divisão do leito em seções independentes permitem também controlar finamente a temperatura interna do reator, Domingues (1992), Maciel Filho e Domingues (1992). Pode-se considerar ainda o uso de configurações alternativas de refrigeração, como as configurações mistas propostas neste trabalho, que visam aproveitar as vantagens das configurações convencionais de refrigeração (co e contra-corrente) em uma única configuração.

Com relação à sofisticação dos modelos, o desenvolvimento nos últimos anos da Engenharia das Reações Químicas como disciplina reconhecida, e as possibilidades crescentes dos computadores, tem conduzido os pesquisadores à exploração extensiva do projeto e do desempenho dos reatores tanto no regime estacionário quanto no dinâmico. A análise e o projeto dos reatores tem gerado problemas com a escolha do grau de

sofisticação dos modelos, sendo que este depende em primeiro lugar do processo, ou seja, do esquema reacional, da sua sensibilidade às perturbações nas condições de operação e em igual importância está o grau de precisão com que se conhecem os dados cinéticos e os parâmetros de transporte, e finalmente há que se considerar o benefício econômico em jogo. Também se deve enfatizar que as principais deficiências na modelagem dos processos catalíticos com reatores de leito fixo se originam de cinéticas químicas incompletas ou imprecisas, o que é insuficientemente reconhecido pelos engenheiros químicos. Assim, uma resposta eficaz à necessidade crescente de bem modelar é a exigência de qualidade nos estudos cinéticos, condição principal para o sucesso dos estudos subseqüentes, Froment e Hofmann (1987).

Mais informações sobre reatores catalíticos de leito fixo podem ser obtidas nas referências a seguir, que estão apresentadas em ordem cronológica: Aris (1965), Amundson (1966), Himmeblau e Bischoff (1968), Aris e Amundson (1973), Finlayson (1974), Carberry e But (1974), Aris (1975a), Aris (1975b), Carberry (1976), Hill (1977), Lapidus e Amundson (1977), Varma (1981), Levenspiel (1983a), Levenspiel (1983b), Westerterp et al. (1984), Doraiswamy e Sharma (1984), Moura (1984), Maciel Filho (1985), Froment (1986), Fogler (1986), Froment e Hofmann (1987), Villadsen e Michelsen (1987), Nauman (1987), Guirardello (1988), Levenspiel (1989), Maciel Filho (1989), Maciel Filho et al. (1990), Giudici (1990), Azevedo et al. (1990), Froment e Bischoff (1990), Domingues (1992), Maciel Filho (1993), Tresmondi (1995), Azeredo (1996) e Vasco de Toledo (1999).

A seguir serão apresentadas algumas classificações dos modelos para estes reatores dependendo da abordagem a ser considerada, tomando-se como base às referências acima citadas.

2.2 Modelos Matemáticos

Modelos matemáticos de reatores de leito fixo são necessários para a descrição do comportamento estacionário e dinâmico para fins de estudo de projeto, otimização e controle do processo. Embora insuficientes detalhes possam levar a um modelo incapaz de representar precisamente a resposta do reator a mudanças nas variáveis de operação, excessivo detalhamento pode levar a modelos que são computacionalmente impraticáveis

e/ou contém parâmetros cujos valores não podem ser determinados precisamente pelos dados de operação. Portanto, o tipo de modelo e seu nível de complexidade na representação do sistema depende do uso para o qual o modelo será desenvolvido, Khanna e Seinfeld (1987).

Os desenvolvimentos fundamentais e aplicações relativos à modelagem e operação de reatores catalíticos de leito fixo são interdisciplinares por natureza, e assumem um conhecimento dos princípios da termodinâmica, catálise, cinética química e fenômenos de transporte, bem como um domínio tanto da teoria quanto da prática, as quais levam ao desenvolvimento e simplificação da estratégia ótima de operação. O conceito de modelagem do reator tem sido empregado por diferentes pesquisadores para diferentes propósitos. Entretanto, é possível reconhecer a existência de uma certa metodologia para a classificação dos modelos que pode ser geralmente aplicada e a qual, conseqüentemente, pode ser utilizada também para reatores catalíticos de leito fixo. No trabalho de Azevedo et al. (1990) sugere-se uma classificação simples a qual distingue entre modelos "preditivos" e "de aprendizagem", onde os modelos preditivos são mais de uso industrial e são empregados para determinar:

- o "*scale-up*" do piloto para a escala final da planta;
- o estudo de comportamento de novas alimentações e novos catalisadores;
- a predição de efeitos de diferentes regimes de operação no rendimento do reator, como diferentes configurações de refrigeração;
- a análise de tendência dinâmica para propósitos de controle;
- a otimização das condições de operação.

Na modelagem dos reatores catalíticos de leito fixo é geralmente feito uso de estruturas com um caráter determinístico, tal qual os modelos clássicos "*Fickianos*", ou seja, modelos baseados nas leis de Fick e Fourier para dispersão de massa e calor, respectivamente, tão amplamente discutidos na literatura. Ambos os tipos incluem informações obtidas pela aplicação de princípios físico-químicos na intenção de representar o verdadeiro processo. O modelo preditivo é caracterizado como sendo tão simples, quanto possível, contendo um mínimo de informação necessária, envolvendo a estimativa de tão poucos parâmetros quanto possível e, muito importante, requerendo um aceitável tempo de

computação para sua solução. No caso dos modelos de aprendizagem o tempo de computação não é o principal fator, e suas características podem ser sumarizadas como:

- prover uma relação estrutural entre parâmetros os quais são características dos mais elementares mecanismos;
- ajudar o entendimento dos modelos mais simples pela indicação de suas relações com os modelos mais complexos;
- prover um procedimento de diagnóstico para determinar as causas elementares de comportamentos inesperados do sistema;
- prover um caminho para experimentação pela sugestão de qual parâmetro domina na predição do comportamento do reator;
- prover um melhor entendimento do sistema o qual pode levar a novos desenvolvimentos e/ou melhoramentos no processo e no seu projeto.

Um agrupamento também interessante dos modelos usados para descrever o comportamento do reator é dado por Doraiswamy e Sharma (1984) dentro das seguintes categorias:

- Contínuos;
- Célula de Mistura;
- Canal;
- Fluxo Cruzado.

Os modelos contínuos são os modelos do tipo "*Fickianos*" descritos anteriormente, os quais são classificados entre modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos. Duas outras classes diferentes são os modelos de célula de mistura e canal, os quais foram propostos como alternativas aos modelos contínuos. No modelo de célula, cada partícula de catalisador ao longo com seu ambiente é considerado um pequeno reator. Uma seqüência de tais células conectadas na direção do fluxo e/ou lateralmente é assumido para representar os modelos heterogêneos. O chamado modelo de canais é baseado na observada distribuição de volumes locais de vazios no leito. O volume de vazio passa através de zonas alternadas de máxima e mínima na direção axial. O modelo de canais na sua forma mais simples assume que o leito é composto de um conjunto de superfícies cilíndricas coaxiais

passando através de regiões de mínimo vazio. Mais recentemente, o modelo de fluxo cruzado foi proposto, o qual divide o fluido em zonas estagnadas e fluídas, com troca entre as mesmas.

O enfoque do presente trabalho será a utilização dos modelos contínuos devido a concordante reprodução do comportamento dos reatores catalíticos de leito fixo e as inúmeras correlações para parâmetros de transferência baseados nestes modelos.

A Tabela 2.2 mostra os problemas a serem enfrentados na modelagem e projeto dos reatores catalíticos de leito fixo, relacionando os aspectos em microescala e macroescala. Para estabelecer uma melhor noção entre os modelos, estes são classificados em duas amplas categorias, pseudo-homogêneos e heterogêneos. Modelos pseudo-homogêneos não consideram explicitamente a presença de catalisador, em contraste com modelos heterogêneos, os quais apresentam equações de conservação para o fluido e catalisador. Existem ainda abordagens pseudo-homogêneas modificadas, as quais incluem implicitamente a presença do sólido.

Tabela 2.2 Aspectos Tratados na Modelagem de um Reator Catalítico de Leito Fixo

Escala	Abordagem	Consideração
Microescala	Sítio Catalítico	Cinética da Reação
	Partícula Catalítica	Interfacial ΔC , ΔT ?
		Intraparticular ΔC , ΔT ?
Macroescala	Reator	Tipos de transferência de calor e massa convectivas
		<i>“Plug flow”</i> + dispersão radial ou axial? Velocidade não uniforme + dispersão radial?

Dentre cada categoria os modelos são classificados em ordem de crescimento de complexidade, conforme mostra a Tabela 2.3 proposta por Froment e Hofmann (1987) a seguir.

Tabela 2.3 Classificação dos Modelos para um Reator Catalítico de Leito Fixo

Pseudo-Homogêneos T = Tsólido, C = Csólido		Heterogêneos T ≠ Tsólido; C ≠ Csólido	
AI	Uni-Dimensional Básico, Ideal	BI	+ Gradientes Interfaciais
AII	+ Dispersão Axial	BII	+ Gradientes Intraparticular
AIII	Bi-Dimensional + Dispersão Radial	BIII	+ Dispersão Radial

O modelo básico AI, postula escoamento "*plug flow*" através do leito, e é unidimensional por assumir uniformidade na seção perpendicular ao fluxo, exceto a uma camada fina próxima à parede, onde calor é trocado com a vizinhança. A primeira complicação, levando ao modelo AII, é a consideração para desviar do "*plug flow*" pela superimposição da dispersão na direção axial. Quando a dispersão também é considerada na direção radial, por causa da ocorrência de gradientes de concentração e temperatura, o modelo torna-se bidimensional, modelo AIII.

O primeiro modelo da categoria heterogênea, BI, é derivado do modelo básico pseudo-homogêneo, AI, pela consideração de gradientes de temperatura e concentração sobre o filme cercando as partículas de catalisador. O segundo modelo, BII, ainda unidimensional, adiciona gradientes dentro da partícula de catalisador ao modelo anterior. Finalmente, o modelo BIII considera gradientes axial e radial no reator como também gradientes locais entre e intrapartículas. Os parâmetros de dispersão mássica utilizados são efetivos, os quais possibilitam simplificação do modelo e facilidade relativa na determinação de correlações para os parâmetros envolvidos.

Para as situações não isotérmicas, a transferência de calor é incluída no modelo. No modelo básico pseudo-homogêneo, AI, calor é considerado ser somente transferido por convecção global. Quando dispersão axial e/ou radial é adicionada, resultando nos modelos AII e AIII, o calor é também transferido por condução efetiva. Nos modelos heterogêneos, a transferência de calor e massa do meio fluido para superfície do catalisador é descrita em termos de mecanismos convectivos. Mecanismos de transporte dentro da partícula são expressos em termos de difusão e condução efetiva, com apropriadas difusividade e condutividade efetivas.

No modelo BIII a dispersão no leito é considerada por um caminho análogo ao usado no equivalente modelo pseudo-homogêneo, AIII, mas os mecanismos são separados dentro deste ocorrendo na fase fluida e sólida, respectivamente, Froment e Hofmann (1987).

Baseado no conhecimento da utilização de modelos contínuos com parâmetros de transferência efetivos, o nível de descrição físico-químico do sistema pelos modelos é do tipo Gradiente-Múltiplo, segundo classificação baseada em Himmeblau e Bischoff (1968). Mais informação podem ser obtidas nas seguintes referências: Himmeblau e Bischoff (1968), Aris (1975a), Aris (1975b), Lapidus e Amundson (1977), Lerou e Froment (1977), Biscaia Jr. (1980), Westerterp et al. (1984), Doraiswamy e Sharma (1984), Baiker e Bergougnan (1985), Fogler (1986), Touzani et al. (1987), McGreavy e Ikponmwosa (1988), Levenspiel (1989), Maciel Filho (1989), McGreavy e Maciel Filho (1989), Froment e Bischoff (1990), Luyben (1990), Giudici (1990), Quinta Ferreira (1992), Domingues (1992), Maciel Filho (1993) e Vasco de Toledo (1999).

A seguir os aspectos relacionados aos fenômenos de transferência de calor e massa são brevemente apresentados apenas para fornecer suporte teórico necessário para o entendimento do processo e dos modelos matemáticos desenvolvidos.

2.3 Fenômenos de Transferência de Calor e Massa

O estudo dos fenômenos de transferência de calor e massa em reatores de leito fixo envolve processos relativos a interações fluido-partícula. Uma reação química catalisada por um sólido ocorre através da interação entre um substrato sólido e moléculas de reagente em

uma fase fluida e, para uma utilização efetiva do catalisador, deve-se garantir que moléculas de reagente sejam fornecidas e moléculas de produtos sejam removidas continuamente da superfície da partícula de catalisador. Além do mais, deve ser estabelecido o equilíbrio químico no fluido adjacente à superfície do sólido assim como devem ser procuradas condições operacionais de forma a priorizar a reação desejada. O transporte de reagentes através do fluido até a superfície externa do catalisador requer uma força-motriz, ou seja, uma diferença de concentração. Esta diferença de concentração depende fundamentalmente das características do escoamento próximo da superfície, das propriedades físicas do fluido e da taxa intrínseca da reação química no catalisador. Assim sendo, esta diferença de concentração é função do coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a superfície e da constante da taxa para a reação catalítica. A concentração do reagente é menor na superfície do que na fase fluida e, assim, a taxa observada é menor do que a taxa intrínseca avaliada na concentração do reagente na fase fluida.

As mesmas razões sugerem que haverá uma diferença de temperatura entre o fluido e a superfície do catalisador. Sua magnitude depende essencialmente do coeficiente de transferência de calor entre o fluido e a superfície do catalisador, da constante da taxa e do calor de reação. Se a reação é endotérmica, a temperatura da superfície do catalisador será menor do que na fase fluida, e a taxa observada será menor do que a correspondente na temperatura da fase fluida. Por outro lado, se a reação for exotérmica, a temperatura da superfície do catalisador será maior do que na fase fluida. A taxa global poderá ser maior ou menor do que a correspondente às condições na fase fluida, sendo aumentada como efeito da elevação da temperatura e reduzida devido à diminuição na concentração dos reagentes, Smith (1981).

2.3.1 Processos de Transferência de Massa no Interior de Sólidos Porosos

Catalisadores sólidos porosos, usados para reações catalíticas gasosas, possuem áreas superficiais de dezenas a centenas de metros quadrados por grama. Esta enorme quantidade de área superficial resulta principalmente da fina interconexão porosa na partícula de catalisador. Se uma reação química é muito rápida, ela procede apenas na superfície externa da partícula. Se, entretanto, a reação é muito lenta, o gás reagente pode difundir-se

profundamente nos poros da partícula, e mesmo até ao seu centro, e a reação química ocorre uniformemente em qualquer local da partícula de catalisador, Wakao e Kaguei (1982).

Hill (1977) enfatiza que, devido à natureza extremamente complexa da geometria dos poros, e pela existência de diferentes fenômenos moleculares, é usual caracterizar os processos de transferência de massa em termos de uma "difusividade efetiva", as quais podem ser calculadas assumindo-se algum tipo de modelo realístico para a geometria dos poros. A indicação de quanto da área superficial interna do catalisador está sendo utilizada, em uma dada reação, é feita através de um fator de efetividade. Segundo Wakao e Kaguei (1982), o fator de efetividade não depende apenas da taxa intrínseca da reação química, mas também das taxas dos processos difusivos. Se a reação ocorre apenas na superfície externa, o fator de efetividade do catalisador é baixo, enquanto que, se os poros internos estão sendo utilizados a efetividade para a reação química é elevada.

Os detalhes a respeito do cálculo do fator de efetividade, para as diferentes geometrias de partículas de catalisador e ordens de reação, não estão dentro dos objetivos deste trabalho e poderão ser encontrados em inúmeros livros texto, entre outros, Froment e Bischoff (1990), Wakao e Kaguei (1982), Smith (1981) e Hill (1977).

2.3.2 Processos Externos de Transferência de Massa

Um dos parâmetros importantes necessários no projeto de sistemas de leito fixo é o coeficiente de transferência de massa entre a partícula e o fluido. Segundo Wakao e Kaguei (1982), quando ocorre transferência de massa entre um fluido escoando em um leito fixo e a superfície de uma partícula sobre a qual a concentração das espécies é constante, a resistência à transferência de massa é considerada residindo no lado do fluido. Também, conforme apontado por Smith (1981), nas regiões próximas à superfície externa da partícula, e em particular próximo aos pontos de contato entre as partículas, a velocidade do fluido é pequena e, nestas regiões, a transferência de massa (e de calor) entre o fluido e a superfície do catalisador ocorrerá primeiramente por condução, ao passo que, fora destas regiões, um mecanismo convectivo será dominante.

Devido à complexidade das características do escoamento ao redor de uma partícula de catalisador individual suspensa na corrente fluida, com a presença de

interações entre as partículas e entre elementos de fluido, com variações nas propriedades físicas do fluido, as taxas de transporte são normalmente definidas em termos de coeficientes de transferência de massa e de calor médios. De acordo com Hill (1977) e Smith (1981), os erros que resultam de coeficientes médios não são tão sérios quanto pode ser esperado, uma vez que as correlações para estes coeficientes são baseadas em dados experimentais de leitos de partículas, ou seja, os resultados experimentais são, em geral, para valores médios destes coeficientes. Uma análise dimensional das variáveis características da transferência de massa sob condições de fluxo sugere que os coeficientes médios de transporte entre a fase fluida e a superfície da partícula, podem ser correlacionados em termos dos grupos adimensionais relativos aos números de Reynolds, Schmidt e Sherwood.

2.3.3 O Fenômeno da Dispersão

Os processos de transferência de calor e massa podem ainda ser tratados em termos das dispersões axial e radial. De acordo com Wakao e Kaguei (1982), a dispersão propriamente dita é um fenômeno hidrodinâmico que ocorre quando o fluido está escoando no espaço intersticial do leito, e deverá ser independente daquilo que está ocorrendo no interior da partícula (no caso de válida a hipótese de simetria radial da concentração intrapartícula). Do ponto de vista da modelagem de reatores de leito fixo, a dispersão axial somente tem sido considerada em modelos unidimensionais, porém, pode se ressaltar que o efeito da dispersão axial é considerado desprezível para a maioria dos reatores encontrados na prática industrial, Froment e Bischoff (1990), Hill (1977).

Segundo Hill (1977), em reatores de leito fixo a dispersão radial resulta não apenas de uma difusão molecular ordinária e da turbulência, os quais também existem em leitos sem empacotamento, mas também devido à mistura e a deflexões laterais, que surgem como efeito da presença das partículas de catalisador. O autor afirma ainda que estes efeitos constituem nas contribuições predominantes ao transporte radial, com os números de Reynolds normalmente empregados em reatores comerciais.

2.3.4 Transferência de Calor em Reatores Catalíticos de Leito Fixo

De uma maneira geral, conforme apresentado por Dixon (1985), os principais efeitos de transferência de calor em reatores de leito fixo podem ser representados por coeficientes de condutividade e de convecção. Segundo o autor, o leito pode essencialmente ser dividido em uma fase de mistura (fluido escoando) e uma fase de condução (sólido mais fluido estagnado). Desta forma, são distinguidos dois coeficientes axiais e dois radiais de condutividade térmica, um para cada fase. A transferência de calor entre as fases pode ser representada por um único coeficiente convectivo e, nas proximidades da parede do reator, são distinguidos dois coeficientes convectivos, uma para cada fase.

Os reatores catalíticos de leito fixo são freqüentemente representados por modelos contínuos, os quais podem ser unidimensionais ou bidimensionais, dependendo se os perfis radiais de temperatura são importantes, e podem explicitamente incluir ambas as fases (heterogêneo) ou apenas uma única fase pseudo-homogênea. Os processos de transporte de calor são incluídos nos modelos bidimensionais sob a forma de condutividades térmicas axial ou radial e através de um coeficiente de transferência de calor na parede. O modelo unidimensional agrega todas as resistências radiais em um único coeficiente global de transferência de calor. Conforme o nível de complexidade dos modelos aumenta, o número de parâmetros de transferência de calor necessários para descrever o sistema também aumenta.

Neste trabalho serão empregados os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo bidimensionais, os quais utilizam um parâmetro efetivo para a condutividade térmica radial e um parâmetro convectivo para a transferência de calor na parede do reator. Assim sendo, estes dois parâmetros serão analisados com maiores detalhes a seguir, discutindo seus significados e os métodos para sua determinação.

2.3.5 Coeficiente de Convecção na Parede do Reator

Segundo De Wasch e Froment (1972), a presença do coeficiente de transferência de calor na parede do reator pode ser detectada através de medidas experimentais de transferência de calor em leitos fixos, onde é observado que a condutividade efetiva tem o seu valor fortemente diminuído nas vizinhanças da parede. Os autores ponderam que este

efeito sugere a existência de uma resistência suplementar próximo à parede, a qual seria provavelmente devida a variações na densidade do empacotamento e do fluxo.

A preocupação com a operação segura em reatores catalíticos exotérmicos com resfriamento na parede, cai diretamente sobre o coeficiente de convecção na parede do reator, uma vez que este parâmetro irá determinar os fluxos de calor do reator para o fluido refrigerante, e estes fluxos determinam o desempenho do reator.

2.3.6 Coeficientes de Condutividade Térmica Efetiva Radial

A transferência de energia no interior de leitos fixos é um processo extremamente complexo, devido aos múltiplos mecanismos que ocorrem dentro de uma estrutura geométrica complexa. Conseqüentemente, é conveniente utilizar-se condutividades térmicas efetivas, as quais englobam todas as contribuições ao transporte de energia térmica, exceto a convecção na direção do fluxo, Hill (1977). O segundo parâmetro que surge em um modelo pseudo-homogêneo bidimensional é, portanto, o coeficiente de condutividade térmica efetiva radial (considerando-se desprezível o termo referente à condutividade axial).

A condutividade térmica radial (bem como a axial) depende de variáveis como a temperatura, o tipo de escoamento, condutividades térmicas das fases sólidas e gasosas, diâmetro da partícula e porosidade, geometria do empacotamento e da emissividade do sólido, Hill (1977) e Smith (1981).

Alguns autores têm verificado que a condutividade térmica efetiva radial domina a transferência de calor em leitos fixos, especialmente para valores elevados da razão $\frac{D_p}{D_t}$, Feyo de Azevedo et al. (1990).

Juntamente com o parâmetro de transferência de calor por convecção na parede do reator, a condutividade térmica efetiva radial também tem sido inúmeras vezes obtida a partir do ajuste de perfis de temperatura.

2.4 Conclusões

A literatura se mostrou bastante rica em trabalhos voltados à modelagem e simulação de reatores catalíticos de leito fixo, possibilitando assim a descrição em forma agrupada de vários modelos que poderiam ser usados para descrevê-los. Portanto, o tipo de modelo a ser utilizado e as simplificações empregadas para representar o comportamento estacionário/dinâmico do reator catalítico de leito fixo vai depender basicamente dos objetivos desejados e dos dados cinéticos e parâmetros de transferência de calor e massa disponíveis.

Pode-se ressaltar ainda que a influência do fluido refrigerante nos perfis de temperatura do reator é analisada por vários autores, porém de forma simplificada, normalmente utilizando à configuração de escoamento do refrigerante em co-corrente. Assim sendo, devido à importância das condições do meio refrigerante sobre o leito do catalisador, especialmente quando alto desempenho é considerado, existe a necessidade de um estudo sistemático de sua influência no comportamento global do processo, inclusive com propostas de configurações de refrigeração alternativas.

No Capítulo 3 são apresentados os modelos matemáticos desenvolvidos, as taxas de reação empregadas e um resumo sobre os métodos numéricos utilizados na discretização das equações do modelo.

Capítulo 3

Modelos Matemáticos

Neste capítulo serão apresentados os modelos matemáticos bidimensionais que descrevem o comportamento de um reator catalítico de leito fixo não isotérmico, não adiabático, e com variação de temperatura no fluido refrigerante. O intuito é apresentar um modelo geral que possa ser aplicado para qualquer cinética, embora as equações apresentadas refiram-se à cinética de oxidação do etanol a acetaldeído, para a qual foram consideradas duas taxas, uma utilizando o catalisador de Fe-Mo, Maciel Filho (1985) e a outra cobre oxidado, Moura (1984).

3.1 Reação de Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído

Atualmente, o acetaldeído constitui um importante componente em muitos processos químicos, principalmente para a produção de acetona via ácido acético. Convencionalmente, o acetaldeído vem sendo produzido pela via petroquímica, utilizando-se como catalisador telas de prata e de suas ligas. No entanto, além do alto custo, a prata exige temperaturas de 500 a 570 °C e apresenta rendimentos inferiores a 95 % em acetaldeído e conversões nunca superiores a 75 %, Tresmondi (1995).

Na busca de processos alternativos, Moura (1984) utilizou um catalisador de cobre oxidado para a obtenção do acetaldeído via oxidação do etanol. Seguindo a mesma linha, Maciel Filho (1985), utilizou o catalisador de Ferro-Molibdênio, obtendo resultados bastante favoráveis relativamente à estabilidade, atividade e seletividade do catalisador.

Para o catalisador de cobre foram necessárias temperaturas entre 300 e 400 °C, enquanto para o catalisador de Fe-Mo trabalhou-se a temperaturas relativamente baixas, entre 180 e 240 °C, obtendo-se altas conversões e seletividade total.

Nesta linha de pesquisa, Domingues (1992), Maciel Filho e Domingues (1992) estudaram aspectos de projeto para reatores de leito fixo monotubulares e multitubulares e, face aos resultados de seletividade e conversão obtidos, constataram a viabilidade técnico-econômica da produção do acetaldeído a partir da oxidação catalítica do etanol sobre catalisador de Fe-Mo. Dando seqüência a esta linha de pesquisa, Tresmondi (1995) fez um estudo para a estimativa de parâmetros cinéticos e de transferência de calor em reatores de leito fixo; Rodrigues e Maciel Filho (1994), fizeram um estudo no qual eram considerados as possíveis orientações do fluxo do fluido refrigerante mostrando a importância dos procedimentos de refrigeração na estabilidade do reator; Azeredo (1996) desenvolveu um "*software*" para estudo do comportamento dinâmico de reatores de leito fixo, embora o tempo computacional necessário para a solução do modelo foi proibitivo para aplicações em tempo real, e Stinghen (1998) promoveu estudos da aplicação de diferentes técnicas de otimização no reator catalítico de leito fixo para obtenção da operação ótima do sistema em regime estacionário.

Mais recentemente o trabalho de Vasco de Toledo (1999) apresentou o desenvolvimento e avaliação do desempenho do comportamento dinâmico de diferentes modelos, bi e unidimensionais, objetivando a aplicação dos mesmos para controle em tempo real. Estes trabalhos apontam para o grande potencial deste processo para possíveis aplicações industriais além de mostrarem ser este sistema interessante para o estudo de simulação, controle e otimização de processos, uma vez que se trata de uma reação exotérmica típica de muitos sistemas industriais importantes.

3.1.1 Equação da Taxa de Reação com Catalisador de Fe-Mo

Na dedução da equação da taxa de reação, o mecanismo de Temkin (1979) foi utilizado para interpretar os dados experimentais. Este mecanismo considera a reação catalítica heterogênea em sua complexidade, incluindo reações intermediárias e reações de quimissorção entre gases e a superfície do catalisador, Azeredo (1996). O mecanismo

considera duas rotas, sendo que uma representa a reação química do etanol ao acetaldeído e a outra é uma rota vazia. Maciel Filho (1985) obteve a seguinte equação da taxa de reação:

$$R_{W1} = \frac{(R+1) 2k_1k_2P_{O_2}P_{ET}}{k_3k_1P_{ET}P_{AC} + k_1P_{ET} + 2k_2P_{O_2} + k_3k_4P_{AC}P_{H_2O}} \quad (3.1)$$

$$P_{N_2} = \frac{0.79 R P}{R+1+0.5 X} \quad (3.2)$$

$$P_{O_2} = \frac{(0.21 R - 0.5 X) P}{R+1+0.5 X} \quad (3.3)$$

$$P_{H_2O} = \frac{X P}{R+1+0.5 X} \quad (3.4)$$

$$P_{ET} = \frac{(1-X) P}{R+1+0.5 X} \quad (3.5)$$

$$P_{AC} = \frac{X P}{R+1+0.5 X} \quad (3.6)$$

onde:

k_i	Constantes cinéticas de Arrhenius	
P	Pressão do reator	atm
P_{AC}	Pressão parcial do acetaldeído	atm
P_{CO_2}	Pressão parcial do gás carbônico	atm
P_{ET}	Pressão parcial do etanol	atm
P_{H_2O}	Pressão parcial da água	atm
P_{N_2}	Pressão parcial do nitrogênio	atm
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	atm
R	Relação molar na alimentação de ar/etanol	atm
R_{W1}	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	Nl.min ⁻¹ .gcat ⁻¹

X Conversão do etanol

Maiores detalhes sobre o desenvolvimento das expressões das pressões parciais são apresentados no Apêndice A e em Vasco de Toledo (1999).

3.1.2 Equação da Taxa de Reação com Catalisador de Cobre Oxidado

O procedimento e considerações adotados em Maciel Filho (1985) foram os mesmos empregados em Moura (1984). O mecanismo considera três rotas, a primeira representa a reação do etanol a acetaldeído, a segunda a reação do etanol a gás carbônico e a última é uma rota vazia. Moura (1984) obteve a seguinte equação da taxa de reação para o catalisador de cobre oxidado:

$$R_{W2} = \frac{(R+1) 2k_1 k_2 P_{O_2} P_{ET}}{k_3 k_1 P_{ET} P_{AC} + k_1 P_{ET} + 2k_2 P_{O_2} + k_3 k_4 P_{AC} P_{H_2O}} \quad (3.7)$$

$$P_{N_2} = \frac{0.79 R P}{R+1+X-0.5 X \Phi} \quad (3.8)$$

$$P_{O_2} = \frac{(0.21 R - 3 X + 2.5 X \Phi) P}{R+1+X-0.5 X \Phi} \quad (3.9)$$

$$P_{H_2O} = \frac{(3 X - 2 X \Phi) P}{R+1+X-0.5 X \Phi} \quad (3.10)$$

$$P_{ET} = \frac{(1-X) P}{R+1+X-0.5 X \Phi} \quad (3.11)$$

$$P_{AC} = \frac{X \Phi P}{R+1+X-0.5 X \Phi} \quad (3.12)$$

$$P_{CO_2} = \frac{2 X (1-\Phi) P}{R+1+X-0.5 X \Phi} \quad (3.13)$$

onde:

k_i Constantes cinéticas de Arrhenius

P Pressão do reator atm

P_{AC} Pressão parcial do acetaldeído atm

P_{CO_2}	Pressão parcial do gás carbônico	atm
P_{ET}	Pressão parcial do etanol	atm
P_{H_2O}	Pressão parcial da água	atm
P_{N_2}	Pressão parcial do nitrogênio	atm
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	atm
R	Relação molar na alimentação de ar/etanol	atm
R_{W2}	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Cobre Oxidado	$\text{kmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
X	Conversão do etanol	
Φ	Rendimento global	

A simulação no estado estacionário referente a essa taxa de reação é apresentada no Apêndice B juntamente com os modelos utilizados. Para maiores detalhes sobre a taxa de reação consultar Moura (1984) e Vasco de Toledo (1999).

3.2 Modelos Bidimensionais

A modelagem de reatores tubulares de leito fixo tem sido largamente estudada, apresentando-se modelos com diferentes níveis de sofisticação, capazes de fornecer respostas suficientemente precisas com relação aos fenômenos observados experimentalmente. Os modelos para o reator catalítico de leito fixo podem ser agrupados em pseudo-homogêneo ou heterogêneo, de acordo como é tratado o meio formado pelas partículas de catalisador e mistura reagente.

Quanto aos modelos heterogêneos, Froment e Bischoff (1990) afirmam que pode ser necessário, para reações muito rápidas com importantes efeitos térmicos, distinguir entre as condições de temperatura e composição no fluido e na superfície da partícula do catalisador, e até mesmo das condições dentro da partícula. No entanto, estes modelos

necessitam de elevados tempos computacionais para sua solução numérica, o que os tornam normalmente proibitivos para o uso em aplicações de otimização e controle em tempo real.

Com relação ao nível de sofisticação do modelo, este deve estar diretamente ligado às características do processo, esquema reacional e sensibilidade a perturbações nas condições de operação, por exemplo, e dos objetivos almejados. Um procedimento geral para a escolha de um modelo pode ser resumido da seguinte maneira, Azevedo et al. (1990):

- o modelo não deve ser mais detalhado do que o absolutamente necessário para o propósito particular envolvido;
- o modelo deve conter tão poucos parâmetros quanto possível;
- correlações confiáveis devem existir para os parâmetros do modelo selecionado;
- esforço matemático/computacional requerido para a solução do modelo deve ser razoável.

O último item merece especial atenção em aplicações de controle e otimização, onde as equações do modelo devem ser resolvidas várias vezes, e o tempo adicional necessário para um modelo mais complicado, pode tornar-se seu custo significativamente elevado, sem grandes ganhos para a representatividade do reator.

A seguir são apresentados os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo utilizados.

3.2.1 Modelos Pseudo-Homogêneos

Os modelos pseudo-homogêneos desenvolvidos se baseiam nos trabalhos de Jutan et al. (1977), Maciel Filho (1989) e Vasco de Toledo (1999), os quais incorporam as capacidades térmicas do fluido e do sólido, $(\rho C_p)_f$ e $(\rho C_p)_s$ respectivamente. A intenção no estudo de diferentes modelos pseudo-homogêneos encontrados na literatura é observar as possíveis diferenças e concordâncias nas simulações estacionária/dinâmica, permitindo uma melhor compreensão das possibilidades e limitações destes modelos para futuras aplicações em simulação, controle e otimização.

A formulação dinâmica determinística destes modelos consiste de equações diferenciais parciais para o balanço de massa, energia e continuidade com apropriadas condições iniciais e de contorno. Os modelos incorporam variações nas propriedades físicas, nos parâmetros de transferência de calor e massa, na temperatura de refrigeração e pressão do reator, aspectos estes normalmente não considerados na literatura.

Na formulação destes modelos foram assumidas as seguintes considerações:

- variação das propriedades físicas do fluido (densidade, viscosidade, condutividade térmica, capacidade calorífica, entalpia de reação, peso molecular, velocidade superficial), e coeficientes de transferência de calor e massa ao longo do reator;
- perfil de velocidade "*plug flow*";
- dispersão axial desprezível;
- perfil de temperatura na entrada do leito plano;
- utilização de diferentes configurações de escoamento para o fluido refrigerante (co-corrente, contra-corrente e mistas);
- porosidade uniforme.

A seguir são apresentados os modelos bidimensionais dinâmicos do reator catalítico de leito fixo desenvolvidos. Detalhes sobre as propriedades físicas, coeficientes de transferência de calor e massa, e parâmetros operacionais e de projeto do reator catalítico de leito fixo, consultar Doraiswamy e Sharma (1984), Froment e Bischoff (1990), Elnashaie e Elshishini (1993) e Vasco de Toledo (1999).

3.2.1.1 Modelo Pseudo-Homogêneo Clássico

A modelagem do reator catalítico de leito fixo considerando a condução de calor e massa na direção radial através de parâmetros efetivos é apresentada para a equação da taxa de reação de Maciel Filho (1985), R_{WI} .

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X}{\partial r} \right] - \frac{G}{\rho_g L} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{PM_g \rho_B}{\rho_g} R_{W1} \quad (3.14)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{\rho_g C p_g R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{G}{\rho_g L} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\rho_B (-\Delta H_R)}{\rho_g C p_g T_{ref}} \frac{R_{W1}}{(R+1)} \quad (3.15)$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{G}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_c} f \right] \quad (3.16)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (3.17)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = - \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.18)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.19)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (3.20)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.21)$$

$$z = 0 \quad X = 0, \quad T = \frac{T_{fo}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_o}{P_{ref}}, \quad T_R = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (3.22)$$

onde:

B_{ih}	Número de Biot	
Cp_g	Calor específico do gás reagente	kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Cp_R	Calor específico do fluido refrigerante	kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹
D_p	Diâmetro da partícula	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
D_{ef}	Difusividade efetiva radial	m ² .h ⁻¹
f	Fator de fricção da equação de Ergun, (Froment e Bischoff, 1990)	
gc	Constante de conversão de unidades	kcal.kgcat ⁻¹ .K ⁻¹
G	Velocidade de fluxo mássico do gás reagente	kg.m ⁻² .h ⁻¹
L	Comprimento do reator	m
P	Pressão total adimensional do reator	
PM_g	Peso molecular médio do gás reagente	kg.kmol ⁻¹
P_o	Pressão na entrada do reator	atm
P_{ref}	Pressão de referência	atm
r	Comprimento radial adimensional do reator	
R	Relação de alimentação ar/etanol	
R_t	Raio do reator	m
R_{WI}	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	Nl.min ⁻¹ .gcat ⁻¹
T	Temperatura adimensional do reator	
T_{fo}	Temperatura de alimentação	K
$T(l,z,t)$	Temperatura adimensional da parede do reator	
T_R	Temperatura adimensional do fluido refrigerante	

T_{ref}	Temperatura de referência	K
T_{ro}	Temperatura do fluido refrigerante na alimentação	K
U	Coefficiente global de transferência de calor	kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹
u_R	Velocidade do fluido refrigerante	m.h ⁻¹
V_g	Velocidade superficial	m.h ⁻¹
X	Conversão do etanol	
z	Comprimento axial adimensional do reator	
ΔH_R	Entalpia de reação molar	kcal.kmol ⁻¹
λ_{ef}	Condutividade efetiva radial	kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹
ρ_g	Densidade do gás reagente	kg.m ⁻³
ρ_R	Densidade do fluido refrigerante	kg.m ⁻³
ρ_B	Densidade aparente do leito	kgcat.m ⁻³

Para mais detalhes consultar Himmelblau e Bischoff (1968), Froment e Bischoff (1990) e Elnashaie e Elshishini (1993).

3.2.1.2 Modelos Pseudo-Homogêneos Modificados

Estes modelos incorporam de forma implícita a presença do sólido no seu equacionamento, o que permite superar as dificuldades de representar satisfatoriamente o comportamento dinâmico do reator catalítico de leito fixo utilizando o modelo pseudo-homogêneo clássico. Os modelos pseudo-homogêneos modificados além de reproduzirem o comportamento dinâmico do reator, inclusive o fenômeno de resposta inversa, permitem uma análise rápida e confiável do desempenho do reator.

Os modelos desenvolvidos se baseiam nos trabalhos de Jutan et al. (1977), Maciel Filho (1989) e Vasco de Toledo (1999), os quais incorporam as capacidades térmicas do fluido e do sólido, $(\rho C_p)_f$ e $(\rho C_p)_s$ respectivamente.

Portanto, inicialmente será apresentado o desenvolvimento matemático para se obter o modelo baseado em Jutan et al. (1977) utilizando-se a equação da taxa de reação R_{W1} . Os demais modelos pseudo-homogêneos modificados seguem o mesmo desenvolvimento matemático, sendo apresentados a seguir.

Modelo Baseado em Jutan et al (1977)

Neste modelo é feita uma distinção entre a temperatura do gás, T_g , e a temperatura do sólido, T_s . Isto permite fazer um balanço de energia para o fluido reagente e outro para a partícula de catalisador, além dos demais balanços utilizados no modelo anterior. Portanto, as equações adimensionais que descrevem o reator são:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X}{\partial r} \right] - \frac{G}{\varepsilon \rho_g L} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{PM_g \rho_B}{\varepsilon \rho_g} R_{W1} \quad (3.23)$$

- Balanço de Energia do Fluido Reagente:

$$\rho_g C p_g \varepsilon \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right] - \frac{G C p_g}{L} \frac{\partial T_g}{\partial z} + h_f a_m \rho_B (T_s - T_g) \quad (3.24)$$

- Balanço de Energia da Partícula de Catalisador:

$$-h_f a_m \rho_B (T_s - T_g) + \frac{\rho_B (-\Delta H_R)}{T_{ref}} \frac{R_{W1}}{(R+1)} = C p_s \rho_B \frac{\partial T_s}{\partial t} \quad (3.25)$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{G}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_c} f \right] \quad (3.26)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (3.27)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = -\frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.28)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.29)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (3.30)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T_g(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.31)$$

$$z = 0 \quad X = 0, \quad T_g = \frac{T_{fo}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_o}{P_{ref}}, \quad T_R = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (3.32)$$

Os dois balanços de energia podem ser combinados eliminando o termo entre eles que descreve a transferência de calor entre o sólido e o gás:

$$h_f a_m \rho_B (T_s - T_g) \quad (3.33)$$

e se é assumida a igualdade das temperaturas do sólido e do gás:

$$T_s = T_g = T \quad (3.34)$$

As equações do modelo ficam, portanto, da seguinte forma:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X}{\partial r} \right] - \frac{G}{\varepsilon \rho_g L} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{PM \rho_B}{\varepsilon \rho_g} R_{w1} \quad (3.35)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{C_m R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{G C p_g}{C_m L} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\rho_B (-\Delta H_R)}{C_m T_{ref}} \frac{R_{w1}}{(R+1)} \quad (3.36)$$

onde: $C_m = \varepsilon(\rho_g C p_g) + (\rho_B C p_s)$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{G}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_c} f \right] \quad (3.37)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (3.38)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = -\frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_t \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.39)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente)

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_t \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.40)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (3.41)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.42)$$

$$z = 0 \quad X = 0, \quad T = \frac{T_{fo}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_o}{P_{ref}}, \quad T_R = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (3.43)$$

onde:

a_m	Área de transferência de calor do catalisador	$\text{m}^2 \cdot \text{kgcat}^{-1}$
B_{ih}	Número de Biot	
Cp_g	Calor específico do gás reagente	$\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Cp_R	Calor específico do fluido refrigerante	$\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Cp_s	Calor específico do catalisador	$\text{kcal} \cdot \text{kgcat}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
D_p	Diâmetro da partícula	m

D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
D_{ef}	Difusividade efetiva radial	$m^2.h^{-1}$
f	Fator de fricção da equação de Ergun, (Froment e Bischoff, 1990)	
gc	Constante de conversão de unidades	$kcal.kgcat^{-1}.K^{-1}$
h_f	Coefficiente de transferência de calor da partícula para o fluido	$kcal.m^{-2}.h^{-1}.K^{-1}$
G	Velocidade de fluxo mássico do gás reagente	$kg.m^{-2}.h^{-1}$
L	Comprimento do reator	m
P	Pressão total adimensional do reator	
PM_g	Peso molecular médio	$kg.kmol^{-1}$
P_o	Pressão na entrada do reator	atm
P_{ref}	Pressão de referência	atm
r	Comprimento radial adimensional do reator	
R	Relação de alimentação ar/etanol	
R_t	Raio do reator	m
R_{WI}	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	$Nl.min^{-1}.gcat^{-1}$
T	Temperatura adimensional do reator	
T_{fo}	Temperatura de alimentação	K
$T(I,z,t)$	Temperatura adimensional da parede do reator	
T_R	Temperatura adimensional do fluido refrigerante	
T_{ref}	Temperatura de referência	K
T_{ro}	Temperatura do fluido refrigerante na alimentação	K
u_R	Velocidade do fluido refrigerante	$m.h^{-1}$
U	Coefficiente global de transferência de calor	$kcal.m^{-2}.h^{-1}.K^{-1}$

V_g	Velocidade superficial	m.h^{-1}
X	Conversão do etanol	
z	Comprimento axial adimensional do reator	
ε	Porosidade	
ΔH_R	Entalpia de reação molar	kcal.kmol^{-1}
λ_{ef}	Condutividade efetiva radial	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ρ_g	Densidade do gás reagente	kg.m^{-3}
ρ_R	Densidade do fluido refrigerante	kg.m^{-3}
ρ_B	Densidade aparente do leito	kgcat.m^{-3}

Modelo de Toledo e Maciel Filho (1999)

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{D_{efi}}{R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X}{\partial r} \right] - \frac{G_i}{\rho_g L} \frac{\partial X}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)\rho_s PM_g}{\varepsilon \rho_g} R_{w1} \quad (3.44)$$

- Balanço de Energia:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{C_m R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{\varepsilon G_i C_{p_g}}{C_m L} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)\rho_s (-\Delta H_R)}{C_m T_{ref}} \frac{R_{w1}}{(R+1)} \quad (3.45)$$

onde: $C_m = \varepsilon (\rho_g C_{p_g}) + (1 - \varepsilon) (\rho_s C_{p_s})$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{G_i}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G_i^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_c} f \right] \quad (3.46)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (3.47)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = -\frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.48)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (3.49)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (3.50)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.51)$$

$$z = 0 \quad X = 0, \quad T = T_{fo}, \quad P = P_o, \quad T_R = T_{ro} \quad (\text{para todo } r) \quad (3.52)$$

onde:

G_i	Velocidade de fluxo mássico intersticial	$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
D_{efi}	Difusividade efetiva intersticial	$\text{m}^2.\text{h}^{-1}$

As demais variáveis e parâmetros seguem a nomenclatura já apresentada anteriormente.

3.2.2 Modelo Heterogêneo

A seguir é apresentado o modelo heterogêneo dinâmico bidimensional desenvolvido por Vasco de Toledo et al. (2002), que consiste nas equações de balanço de massa e energia para a partícula de catalisador bem como para a fase gasosa, incluindo a resistência à transferência de calor e massa na interface gás-sólido, além de considerar a resistência dentro da partícula de catalisador. Este modelo será utilizado para analisar do comportamento dinâmico do reator utilizando as configurações de refrigeração em co-corrente e contra-corrente, como será visto no Capítulo 6. Para maiores detalhes consultar Vasco de Toledo et al (2002).

- Balanço de Massa do Fluido:

$$\frac{\partial X_g}{\partial t} = \frac{D_{efi}}{R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X_g}{\partial r} \right] - \frac{G_i}{\rho_g L} \frac{\partial X_g}{\partial z} + \frac{k_g a_m \rho_B}{\varepsilon} (X_s^s - X_g) \quad (3.53)$$

- Balanço de Energia do Fluido:

$$\rho_g C p_g \varepsilon \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T_g}{\partial r} \right] - \frac{\varepsilon G_i C p_g}{L} \frac{\partial T_g}{\partial z} + h_f a_m \rho_B (T_s^s - T_g) \quad (3.54)$$

- Balanço de Massa do Sólido:

$$\varepsilon_s \frac{\partial X_s}{\partial t} = \frac{D_s}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial X_s}{\partial r_p} \right) - \frac{PM \rho_s R_w(X_s, T_s)}{\rho_g} \quad (3.55)$$

- Balanço de Energia do Sólido:

$$\rho_s C p_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{R_p^2} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial T_s}{\partial r_p} \right) + \frac{\rho_s (-\Delta H_R) R_w(X_s, T_s)}{(R+1)} \quad (3.56)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (3.57)$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{G_i}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G_i^2 L}{P_g D_p p_{ref} g_c} f \right] \quad (3.58)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = - \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{2 U}{R_i \rho_R C p_R} (T_g(1, z, t) - T_R) \quad (3.59)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (contra-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{2 U}{R_i \rho_R C p_R} (T_g(1, z, t) - T_R) \quad (3.60)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X_g}{\partial r} = \frac{\partial T_g}{\partial r} = 0, \quad r_p = 0 \quad \frac{\partial X_s}{\partial r_p} = \frac{\partial T_s}{\partial r_p} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (3.61)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X_g}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T_g}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T_g(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.62)$$

$$r_p = 1 \quad \frac{\partial X_s}{\partial r_p} = \frac{k_g R_p}{D_s} (X_g - X_s), \quad \frac{\partial T_s}{\partial r_p} = \frac{h_f R_p}{\lambda_s} (T_g - T_s) \quad (\text{para todo } z) \quad (3.63)$$

$$z = 0 \quad X_g = X_s = 0, \quad T_g = T_{go}, \quad T_s = T_{so}, \quad T_R = T_{Ro}, \quad P = P_o \quad (\text{para todo } r) \quad (3.64)$$

onde:

a_m	Área de transferência de calor do catalisador	$\text{m}^2.\text{kgcat}^{-1}$
B_{ih}	Número de Biot	
Cp_g	Calor específico do gás reagente	$\text{kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Cp_R	Calor específico do fluido refrigerante	$\text{kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Cp_s	Calor específico do catalisador	$\text{kcal.kgcat}^{-1}.\text{K}^{-1}$
D_p	Diâmetro da partícula	m
D_{efi}	Difusividade efetiva intersticial	$\text{m}^2.\text{h}^{-1}$
D_s	Difusividade da partícula	$\text{m}^2.\text{h}^{-1}$
f	Fator de fricção da equação de Ergun, (Froment e Bischoff, 1990)	
gc	Constante de conversão de unidades	$\text{kcal.kgcat}^{-1}.\text{K}^{-1}$
G_i	Velocidade de fluxo mássico intersticial	$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
h_f	Coeficiente de transferência de calor da partícula para o fluido	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
k_g	Coeficiente de transferência de massa da partícula para o fluido	m.s^{-1}
L	Comprimento do reator	m

P	Pressão do reator	atm
PM	Peso molecular médio	kg.kmol ⁻¹
P_o	Pressão na entrada do reator	atm
R	Comprimento radial adimensional do reator	
r_p	Raio adimensional da partícula	
R	Relação de alimentação ar/etanol	
R_t	Raio do reator	m
R_p	Raio da partícula	m
R_W	Taxa de reação de oxidação do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	kmol _{reag} .h ⁻¹ .kat ⁻¹
T_{fo}	Temperatura de alimentação	K
T_g	Temperatura do gás reagente	K
T_{go}	Temperatura adimensional da partícula do catalisador	
T_{so}	Temperatura de alimentação do catalisador	K
$T(I,z,t)$	Temperatura adimensional da parede do reator	
T_R	Temperatura adimensional do fluido refrigerante	
T_{ro}	Temperatura do fluido refrigerante na alimentação	K
u_R	Velocidade do fluido refrigerante	m.h ⁻¹
U	Coeficiente global de transferência de calor	kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹
V_g	Velocidade superficial	m.h ⁻¹
X	Conversão do etanol	
X_g	Conversão na fase gasosa	
X_s	Conversão na fase sólida	
z	Comprimento axial adimensional do reator	

ε_s	Porosidade	
ΔH_R	Entalpia de reação molar	kcal.kmol ⁻¹
λ_{ef}	Condutividade efetiva radial	kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹
λ_s	Condutividade da partícula	kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹
ρ_g	Densidade do gás reagente	kg.m ⁻³
ρ_R	Densidade do fluido refrigerante	kg.m ⁻³
ρ_B	Densidade aparente do leito	kgcat.m ⁻³

3.3 Técnicas Numéricas

Modelos dinâmicos do tipo "*Fickianos*" de um reator catalítico de leito fixo representam um sistema rígido de equações diferenciais parciais parabólica/elíptica (EDPs) devido à grande razão de capacidade térmica sólido/fluido, tipicamente ao redor de 100. A solução numérica deste tipo de sistemas envolve normalmente uma discretização das variáveis espaciais tal que as EDPs sejam convertidas em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs). As técnicas de discretização mais populares são diferenças finitas e colocação ortogonal.

As vantagens de empregar diferenças finitas encontra-se na sua facilidade de implementação computacional e na confiança e estabilidade da solução correspondente. Entretanto, para descrever o comportamento dinâmico de um reator catalítico de leito fixo é necessário empregar muitos pontos de malhas para alcançar a requerida estabilidade e convergência. Isto é muito dispendioso em termos de tempo computacional e impraticável para estudos de controle/otimização. Apesar da existência de algumas modificações as quais reduzem o número de pontos da malha significativamente, os mais populares métodos da diferenças finitas tem permanecidos os de Crank-Nicolson para modelos estacionários e o da Direção Alternada (DA) implícito/explicito para modelos dinâmicos, Vasco de Toledo (1999).

Com relação à colocação ortogonal, este método está contido na classe geral de técnicas de aproximação conhecidas como método dos resíduos ponderados, o qual também inclui os métodos de Galerkin, Integral, Mínimos Quadrados e Momentos como casos especiais. As variáveis envolvidas são expandidas em termos de uma função tentativa polinomial e as EDPs são satisfeitas nos pontos discretos ou pontos de colocação os quais resultarão num conjunto de EDOs. Estas EDOs são expressas normalmente em termos do valor da solução nos pontos de colocação, e a colocação ortogonal pode ser aplicada em uma das duas ou em ambas direções espaciais.

Para modelos de estado estacionário, na qual dispersão axial não é normalmente considerada, a variável espacial radial é discretizada e as equações, agora um sistema de EDOs, podem ser integradas ao longo da direção axial. Se dispersão axial é incluída, colocação ortogonal pode ser aplicada em ambas direções, radial e axial, a chamada colocação dupla, e as equações do modelo são transformadas em um sistema de equações algébricas não-lineares. Para a simulação do comportamento dinâmico há necessidade da aplicação da colocação dupla, transformando o modelo num conjunto de EDOs, as quais são integradas no tempo (Método das Linhas).

Obter a solução por colocação ortogonal é geralmente mais rápido do que pelo método das diferenças finitas para equivalente precisão devido ao uso de um número reduzido de pontos de malha/pontos de colocação. Entretanto, se polinômios de alta ordem são empregados como funções tentativas, a solução computada pode oscilar e desde que as formulas da colocação ortogonal são usadas para aproximar derivadas, os problemas com este comportamento podem ser significantes.

Carey e Finlayson (1975) desenvolveram o método da colocação ortogonal em elementos finitos, o qual permite aplicar polinômios de ordem menor para seções finitas do domínio. A principal vantagem deste procedimento é sua habilidade para computar perfis de gradientes agudos empregando aproximação de ordem baixa, então precavendo oscilações artificiais na resposta. O maior problema da técnica da colocação ortogonal em elementos finitos é que esta é somente efetiva se os elementos, seções, são escolhidos otimamente. Esta seleção não é trivial e pode levar a técnica a ser ineficaz em situações onde a localização dos gradientes agudos é desconhecido ou não permanece fixa.

Normalmente, o termo de dispersão axial é negligenciado em muitas situações e o modelo estacionário pode ser resolvido tanto pela aplicação de colocação ortogonal na direção radial e integração ao longo da direção axial, ou pelo emprego da colocação dupla. A primeira estratégia é preferida desde que é geralmente mais fácil de resolver do que um sistema de equações algébricas não-lineares. Além do mais, qualquer variação radial de parâmetros de transporte, propriedades físicas, perfil de velocidade e porosidade do leito são facilmente incluídas no esquema colocação radial/integração axial, Vasco de Toledo (1999). A colocação ortogonal tem a vantagem adicional de que os pontos de colocação são escolhidos otimamente e internamente pelo próprio método.

Problemas com oscilação quando colocação ortogonal é aplicada em equações diferenciais podem ser resolvidos aplicando conjuntamente o método de colocação e o método das características, Acrivos (1956). Outra alternativa possível é a utilização de um filtro para eliminar estas oscilações, como proposto por Vasconcelos (1997). Todas estas sugestões podem ser úteis, dependendo principalmente do comportamento do sistema/modelo estudado.

Neste trabalho foram utilizados os métodos da colocação ortogonal simples para os modelos pseudo-homogêneos estacionários e o de colocação ortogonal dupla para os modelos dinâmicos, tanto para o modelo pseudo-homogêneo quanto para o heterogêneo.

Com relação à bibliografia, as seguintes referências tratam da aplicação e/ou comparação dos métodos das diferenças finitas e colocação ortogonal: Finlayson (1971), Finlayson (1974), Jutan et al. (1977), Biscaia Jr. (1980), Khanna e Seinfeld (1987), Villadsen e Michelsen (1987), McGreavy e Maciel Filho (1989), Luize (1991), Domingues (1992), Biscaia Jr. (1992), Kwong (1993), Rice e Do (1995) e Vasco de Toledo (1999).

Em se tratando do desenvolvimento do método da colocação ortogonal e colocação ortogonal em elementos finitos tem-se as seguintes referências: Villadsen (1970), Finlayson (1972), Finlayson (1974), Carey e Finlayson (1975), Villadsen e Michelsen (1978), Finlayson (1980), Pinto e Lage (1997) e Vasco de Toledo (1999).

3.4 Integração Numérica

Com relação à integração numérica dos modelos do reator na variável temporal ou no comprimento axial, o método das linhas em conjunção com a colocação ortogonal foi à técnica utilizada, Villadsen e Michelsen (1978) e Maciel Filho (1989), a qual mostrou ser um procedimento efetivo para a discretização espacial em conjunção com algum método do tipo Gear, por exemplo, os programas LSODAR ou DASSL conforme observado na literatura. Para mais detalhes consultar Rice e Do (1995) e Vasco de Toledo (1999).

3.5 Conclusões

Neste capítulo foram apresentadas as equações dos modelos matemáticos bidimensionais pseudo-homogêneo e heterogêneo, além dos métodos numéricos utilizados para a simulação do reator. A intenção do estudo de diferentes modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo é observar o comportamento do reator e sua capacidade de predição para diferentes situações de configuração do fluido refrigerante, permitindo assim uma melhor compreensão das possibilidades e limitações de suas aplicações, como por exemplo, em estudos de simulação e otimização. No Capítulo 4 serão mostrados os resultados obtidos através da simulação estacionária dos modelos pseudo-homogêneos modificados apresentados, já que os mesmos são adequados para representar de forma satisfatória o comportamento estacionário de um reator catalítico de leito fixo.

Capítulo 4

Simulação em Regime Estacionário

Neste capítulo será apresentada a simulação em regime estacionário dos modelos pseudo-homogêneos modificados de reatores catalíticos de leito fixo apresentados no Capítulo 3, para diferentes condições operacionais e de projeto. Serão analisadas duas configurações básicas para o fluxo do fluido refrigerante, fluxo em co-corrente e contra-corrente, além de duas novas configurações combinando estes dois arranjos. Nestas novas configurações, a corrente do refrigerante se divide em duas partes, sendo que uma flui em co-corrente ao longo do reator até uma posição pré-especificada e a partir deste ponto passa a fluir em contra-corrente ou vice-versa, as quais são chamadas ao longo do texto de configurações Alternativa 1 e 2, respectivamente.

Este estudo visa conhecer quais parâmetros afetam de forma mais significativa o comportamento estacionário do reator, uma vez que este conhecimento é fundamental quando se deseja definir procedimentos operacionais que levem a um alto desempenho do reator.

4.1 Regime Estacionário

O estudo do comportamento do reator em regime estacionário é de grande importância para que se possa compreender quais parâmetros mais o influenciam em uma determinada condição de operação e de projeto e de que forma eles atuam sobre o comportamento do reator. Isso é fundamental para um posterior estudo dinâmico do

mesmo, bem como, para se alcançar um ótimo desempenho do reator. As simulações em regime estacionário visam o estudo da sensibilidade do reator frente às variações de suas propriedades físico-químicas, coeficientes de transferência de calor e massa, parâmetros operacionais e de projeto, assim como dos diferentes modelos estudados e das diversas configurações de refrigeração.

No regime estacionário os modelos pseudo-homogêneo clássico e baseados em Jutan et al (1977) apresentam comportamentos parecidos, pois os modelos estacionários de ambos são idênticos. Conseqüentemente, nas Figuras 4.1 e 4.2 só serão apresentados os resultados obtidos para os perfis médios de temperatura e conversão radiais ao longo do reator dos modelos baseado em Jutan et al (1977) e o desenvolvido por Toledo e Maciel Filho (1999). Com relação aos resultados obtidos pode-se observar que ambos os modelos são qualitativamente semelhante, porém com diferenças na magnitude e no posicionamento do ponto quente. É importante salientar que essa diferença é decorrente da utilização de valores iguais para a velocidade do fluxo mássico G (modelo Jutan et al., 1977) e para a velocidade do fluxo mássico intersticial G_i (modelo Toledo e Maciel Filho, 1999) no “software” de simulação. Portanto, torna-se imprescindível ter-se um conhecimento prévio do sistema estudado para se definir qual modelo melhor se enquadra na situação real de operação em regime estacionário.

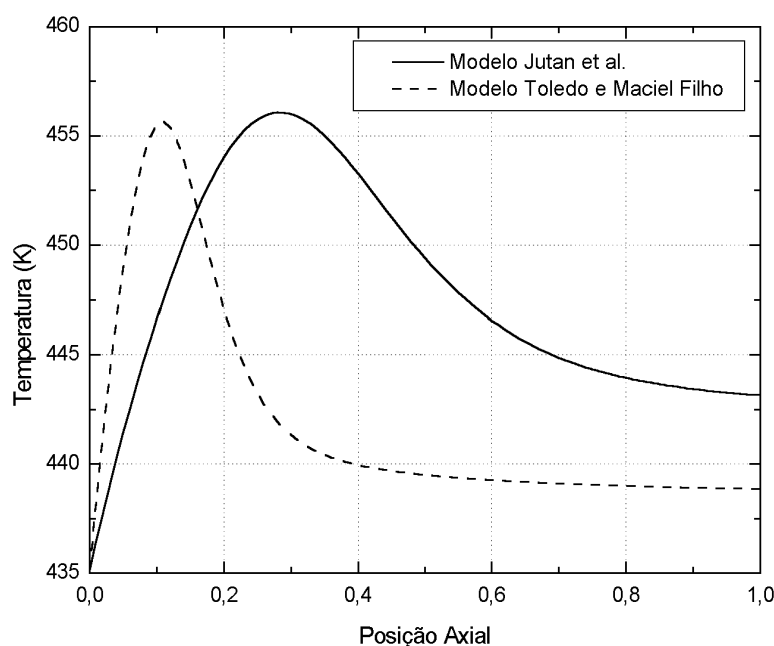


Figura 4.1 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Co-corrente) Propriedades Físicas, Coeficientes de Transferência, Temperatura de Refrigeração e Pressão do Reator variantes

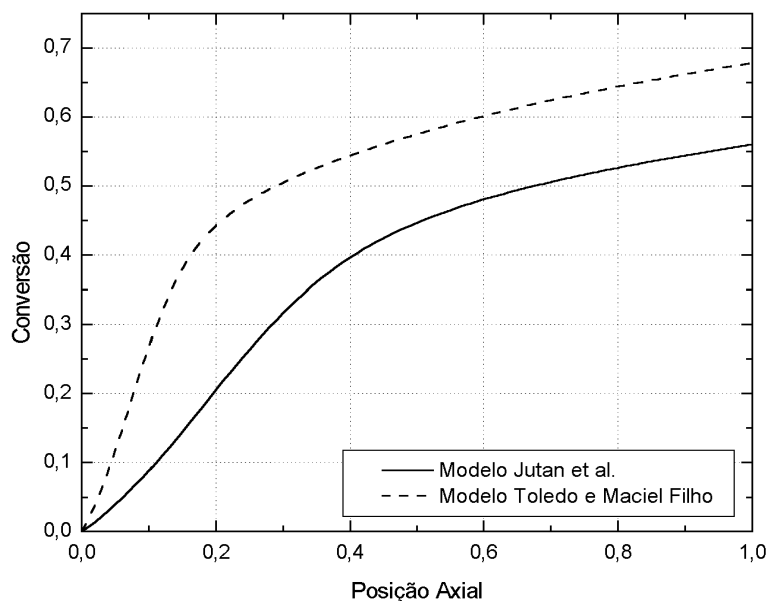


Figura 4.2 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Co-corrente) Propriedades Físicas, Coeficientes de Transferência, Temperatura de Refrigeração e Pressão do Reator variantes

Na sequência do trabalho, é realizado o estudo da sensibilidade do reator para diversas situações no regime estacionário, utilizando somente o modelo desenvolvido por Toledo e Maciel Filho (1999), já que conclusões semelhantes são obtidas com os demais modelos estacionários.

4.1.1 Efeito da Consideração ou não da Variação das Propriedades Físico-Químicas e Coeficientes de Transferência do Reator

Uma das análises feitas inicialmente sobre o comportamento do reator diz respeito a seu comportamento frente à variação ou não de suas propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de calor e massa, como pode ser observado nas Figuras 4.3 a 4.6. Nestas figuras observa-se que os perfis médios de temperatura e conversão radiais do reator apresentam comportamento qualitativamente semelhante, porém com pequenas variações quantitativas entre as mesmas; isto pode ser observado tanto para a configuração co-corrente como para a contra-corrente.

Portanto, para estudos onde a precisão dos valores das variáveis é desejada, deve-se levar em conta as variações das propriedades físico-químicas e coeficientes de

transferência de calor e massa do reator, pois caso contrário pode-se chegar a resultados imprecisos, comprometendo desta forma o projeto do reator, dependendo das condições de operação e de projeto do mesmo.

É importante observar que para este caso de estudo as diferenças não foram tão significativas, porém podem ser mais acentuadas em outras condições de operação e de projeto do reator, sendo por isso importante à consideração da variação das propriedades físico-químicas e dos coeficientes de transferência para o projeto do reator sempre que possível, a fim de garantir resultados precisos e confiáveis.

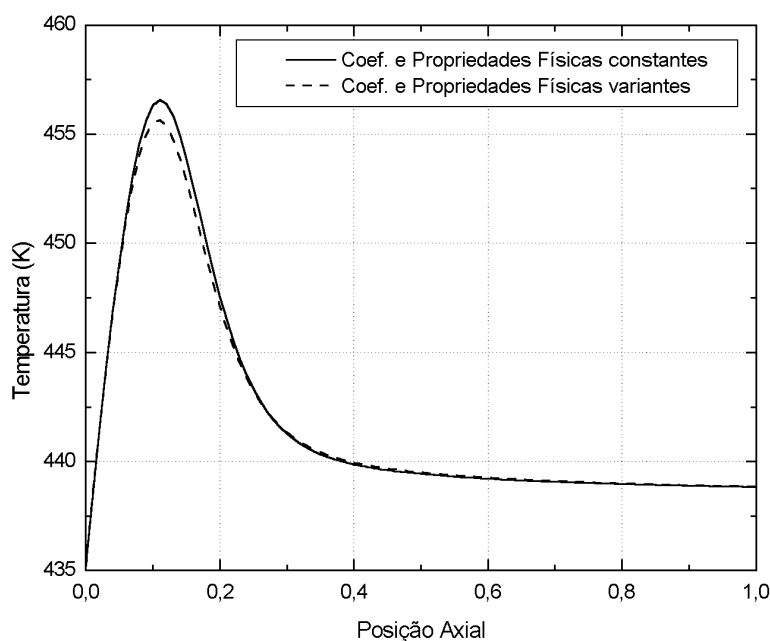


Figura 4.3 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Co-corrente)

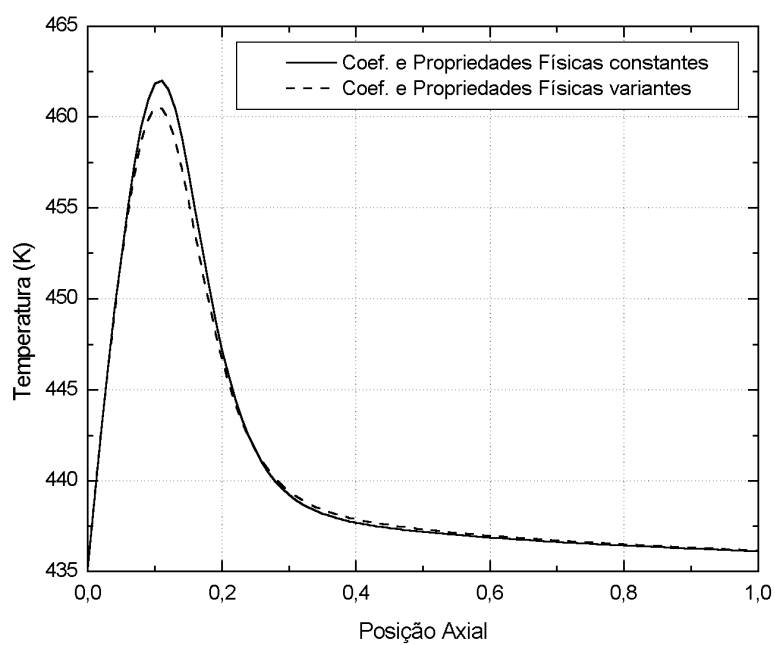


Figura 4.4 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Contra-corrente)

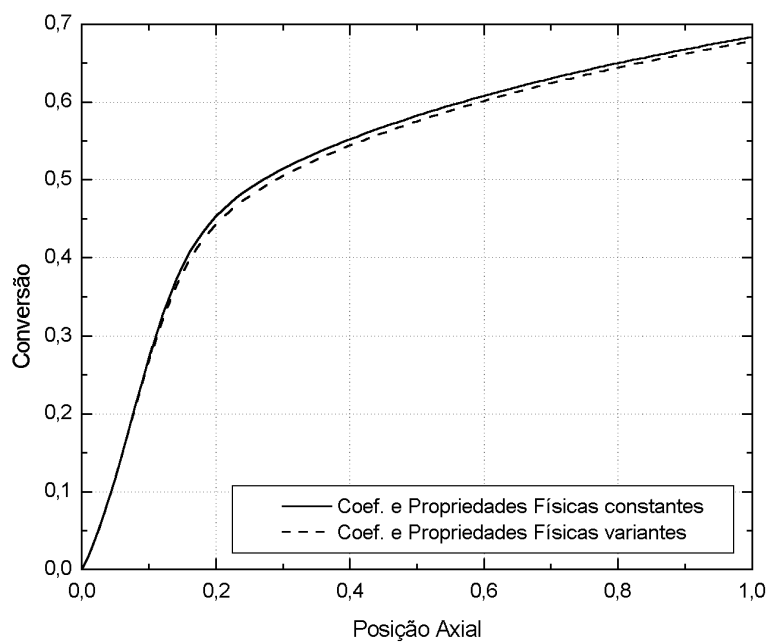


Figura 4.5 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Co-corrente)

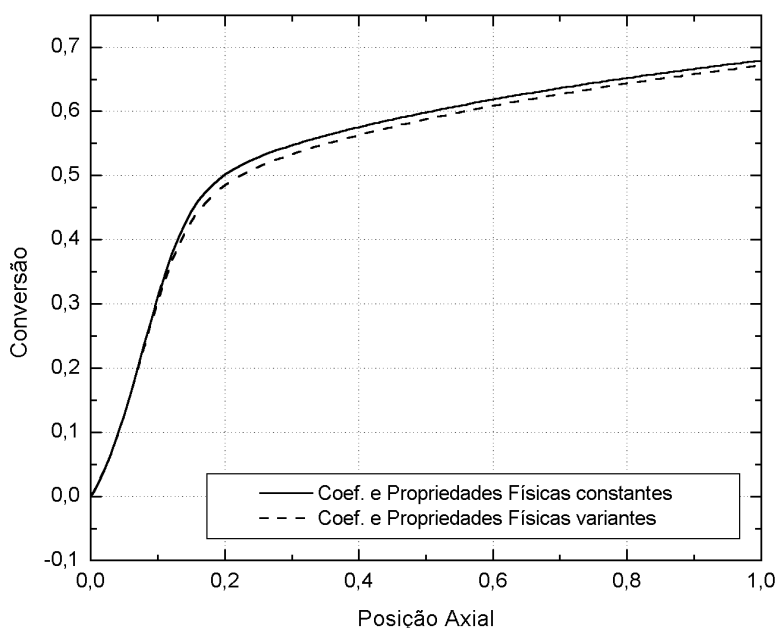


Figura 4.6 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Contra-corrente)

4.2 Influência da Configuração de Troca Térmica no Desempenho do Reator

Em condições industriais, grande parte dos reatores de leito fixo são refrigerados pelo procedimento convencional (co e contra-corrente). No entanto o desempenho destes sistemas de grande porte deixa a desejar, especialmente quando reações altamente exotérmicas são consideradas. Portanto o objetivo é avaliar o efeito de alguns tipos de configurações alternativas no desempenho do reator, comparando-os com os esquemas convencionais, e definir qual o melhor esquema para o fluxo do refrigerante.

Devido às reações químicas serem altamente exotérmicas, a temperatura do reator tende a elevar-se repentinamente em direção a um máximo ou "*hot spot*", o qual é usualmente localizado perto da entrada do reator. Este gradiente de temperatura pode causar a queda da seletividade da reação no caso de reações múltiplas e temperaturas extremas podem causar uma rápida deterioração do catalisador. Na prática estes pontos quentes devem ser mantidos dentro de certos limites, de modo a não comprometer a segurança do reator.

No estado estacionário, os perfis de temperatura ao longo do reator, no qual se processa uma reação exotérmica são normalmente caracterizados pela temperatura do ponto quente, embora o desenvolvimento do próprio perfil seja importante para a operação otimizada do reator.

Para certas condições de operação, a magnitude do ponto quente torna-se extremamente sensível para pequenas variações nos parâmetros de entrada do reator, ou mudanças na suas propriedades físico-químicas. Desta maneira é de extrema importância obter procedimentos que permitam definir a estratégia operacional que leve o sistema a ter condições de operação conhecidas e desejadas, especialmente para a definição de estratégias de controle e operação otimizadas para o sistema, o que frequentemente ocorre em condições limites, ou seja, próximo da instabilidade do sistema.

Um fator importante que deve ser considerado dentro do projeto de reatores está relacionado com a escolha da configuração "geométrica" do reator. Em particular onde a temperatura deve ser controlada, a configuração do fluido refrigerante pode ter consequências significativas para a estabilidade operacional, McGreavy (1984), logo foram estudadas as seguintes configurações para o fluxo do fluido refrigerante:

- co-corrente;
- contra-corrente;
- configuração Alternativa 1 (co-corrente / contra-corrente);
- configuração Alternativa 2 (contra-corrente / co-corrente);

Dentre estas configurações, os reatores operados com fluxo do fluido refrigerante em co-corrente são os mais utilizados, havendo ainda hoje controvérsias sobre qual tipo de projeto é mais conveniente, Borio et al (1989). Muitos estudos foram publicados nas últimas três décadas sobre as vantagens e desvantagens de cada uma das configurações, Soria Lopez et al. (1981), de Lasa (1983), Hosten e Froment (1986) estudaram a operação em co-corrente e Luss e Medellin (1972), Akella e Lee (1983), Trambouze (1990), Guirardello (1988) a operação em contracorrente. Finalmente, McGreavy e Dunbobbin (1984), Ravella e De Lasa (1987), Borio et. al (1989), McGreavy e Maciel Filho (1989), estudaram ambas as configurações. Já Rodrigues e Maciel Filho (1994) e

Morais et al. (2003 a, b, c, d) estudaram algumas configurações mistas utilizando ambas as configurações.

O regime em co-corrente leva o reator a valores menores para as temperaturas do ponto quente, porém necessitam de reatores mais longos, Borio et al (1989). Para diminuir o tamanho do equipamento, a configuração contra-corrente entre os reagentes e o fluido refrigerante é normalmente utilizada. Contudo, pode ocorrer um descontrole da temperatura ("*runaway*"), dependendo da velocidade do fluido refrigerante e do comprimento do reator. Isso significa que para uma determinada temperatura de alimentação, existe um comprimento máximo que não deve ser excedido para evitar o descontrole da temperatura. Na realidade, a direção do fluxo do fluido refrigerante pode causar interações que resultem efetivamente em uma retro-alimentação de calor e condições potenciais de descontrole. Em operações normais, é possível que devido a ações de controle ou perturbações na alimentação, em que a temperatura de entrada do reator ou as condições do fluido refrigerante sejam alteradas, ocorra uma seqüência de condições que levem ao surgimento do descontrole da temperatura, a menos que ela seja controlada, McGreavy (1984). Uma análise mais detalhada da maneira como isto ocorre explica porque as configurações convencionais em contra-corrente são potencialmente instáveis e com uma flexibilidade operacional mais restrita.

Trambouze (1990) estudou ambos os regimes para vários tipos de reações e concluiu que para todos os casos o regime em contra-corrente era melhor, quando a conversão específica (conversão de um dos reagentes dividida pela quantidade de catalisador utilizado) era objetivo de comparação, logo seria necessário uma menor quantidade de reagentes para se conseguir condições de operação próximas a obtidas pela configuração em co-corrente. Deste modo, para algumas reações, o uso de um arranjo em contra-corrente pode ser o bastante para justificar o esforço feito para vencer as dificuldades que poderiam resultar do seu uso.

Considerações adicionais sugerem que configurações alternativas devem ser exploradas para se aumentar a performance do reator, McGreavy e Dunbobbins (1984). Rodrigues e Maciel Filho (1994), fizeram um estudo no qual eram consideradas as possíveis orientações do fluxo do fluido refrigerante, mostrando a importância dos

procedimentos de refrigeração na estabilidade do reator, no entanto, o modelo estudado era um modelo pseudo-homogêneo sem dispersão radial e unidimensional.

4.2.1 Configurações Convencionais de Refrigeração

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam as configurações convencionais empregadas na refrigeração de reatores catalíticos de leito fixo:

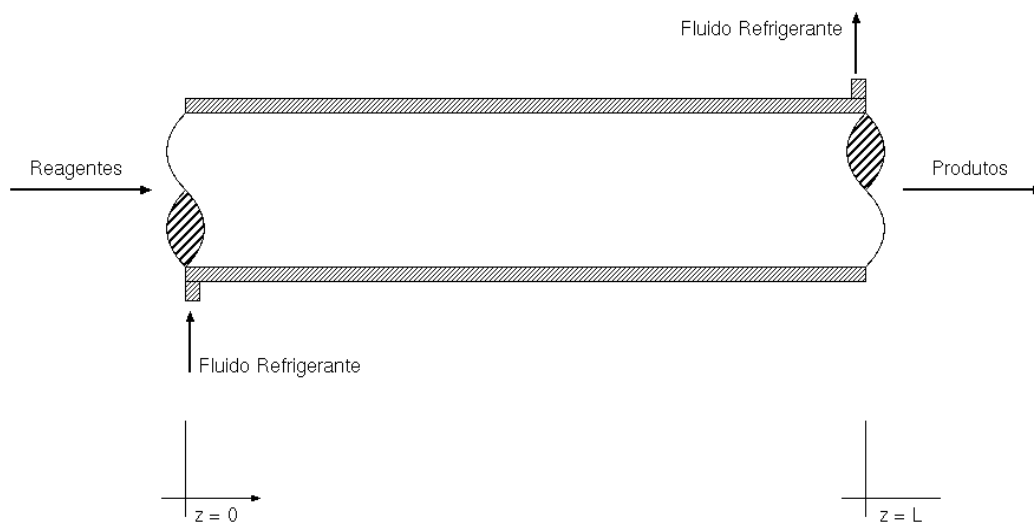


Figura 4.7 Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em co-corrente

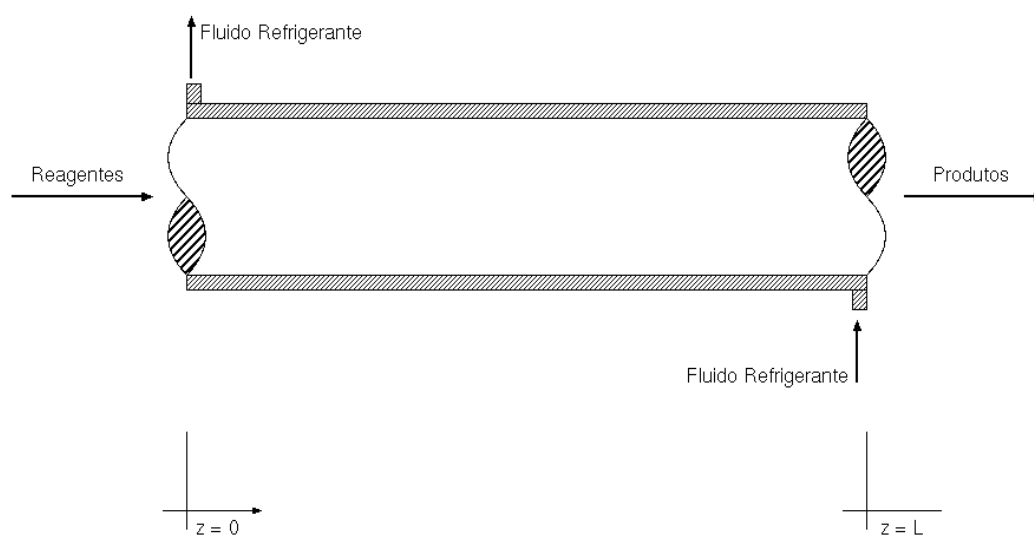


Figura 4.8 Reator com Fluxo do Fluido Refrigerante em contra-corrente

Para ilustrar a influência que o fluido refrigerante tem no desempenho global do reator, são apresentados os perfis de temperatura no interior dos tubos ao longo do comprimento do reator para diferentes condições operacionais do fluido refrigerante, para os dois esquemas de refrigeração apresentados, ou seja, fluxo co-corrente e fluxo contra-corrente.

As Figuras 4.9 e 4.10 descrevem o perfil axial de temperatura no centro e na parede do reator, além da temperatura situada entre o centro e a parede, ou seja, no ponto $R = 0,5$ (raio adimensional do reator). As configurações co-corrente e contra-corrente apresentam comportamento semelhante, porém com ligeiro aumento na temperatura do ponto quente para a configuração contra-corrente. Percebeu-se ainda, uma diferença de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre os picos de temperatura medidos no centro e na parede do reator para a configuração co-corrente e $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a configuração contra-corrente, devido à existência da reatro-alimentação de calor comum na configuração contra-corrente. Este tipo de configuração apresenta temperaturas mais elevadas para o ponto quente do que as observadas nas configurações em co-corrente conforme mencionado anteriormente. As Figuras 4.11 e 4.12 ilustram o perfil axial da temperatura do fluido refrigerante ao longo do comprimento do reator, as quais apresentam perfis de temperatura conforme o esperado.

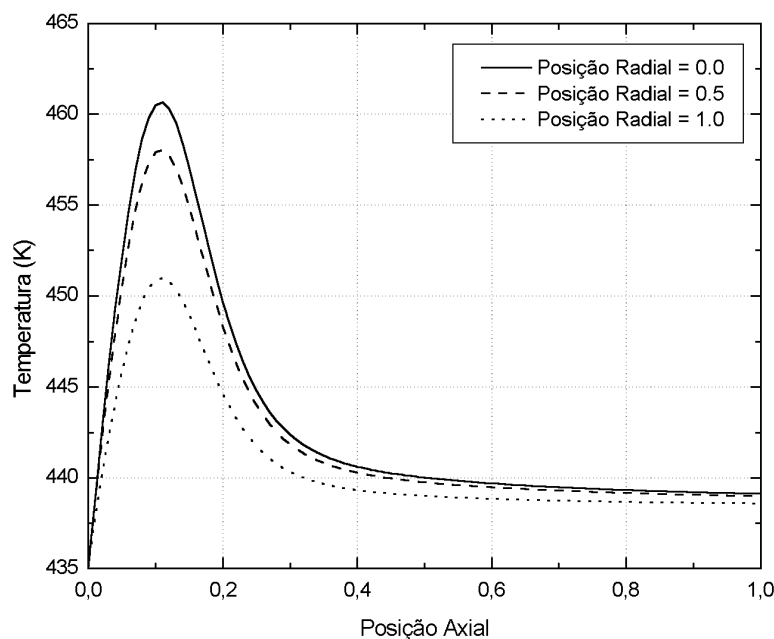


Figura 4.9 Perfil Axial da Temperatura do Reator - Configuração Co-corrente

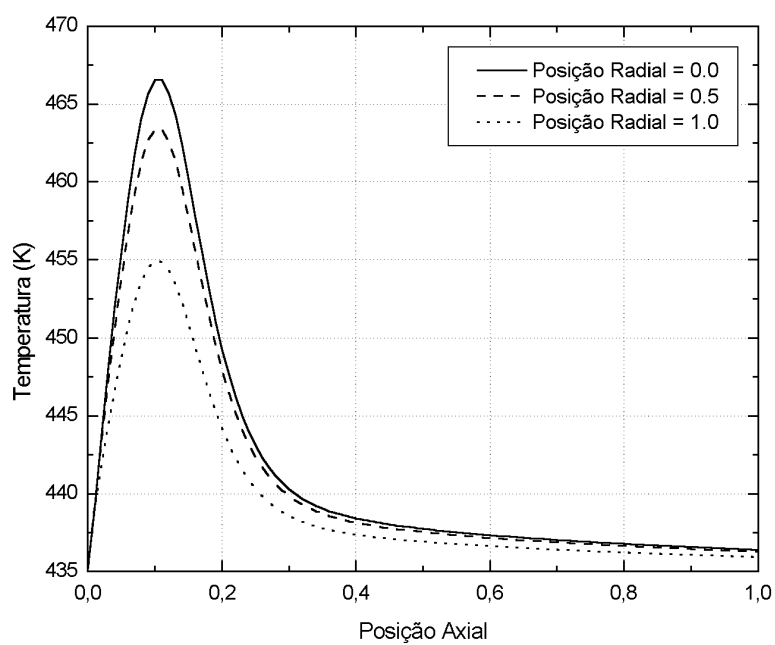


Figura 4.10 Perfil Axial da Temperatura do Reator - Configuração Contra-corrente

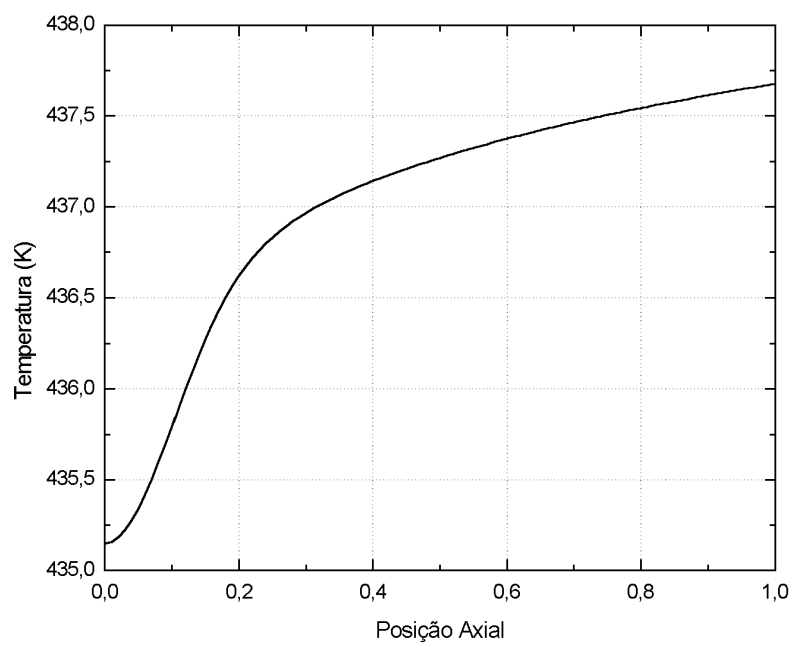


Figura 4.11 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Co-corrente)

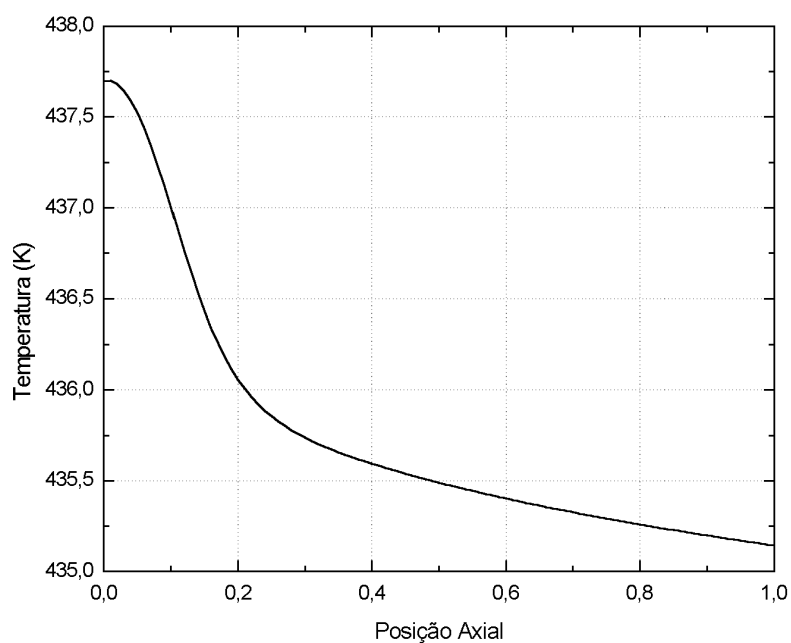


Figura 4.12 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Contra-corrente)

4.2.2 Configurações Alternativas de Refrigeração

Para as novas configurações do fluxo do refrigerante foram avaliados os seguintes esquemas:

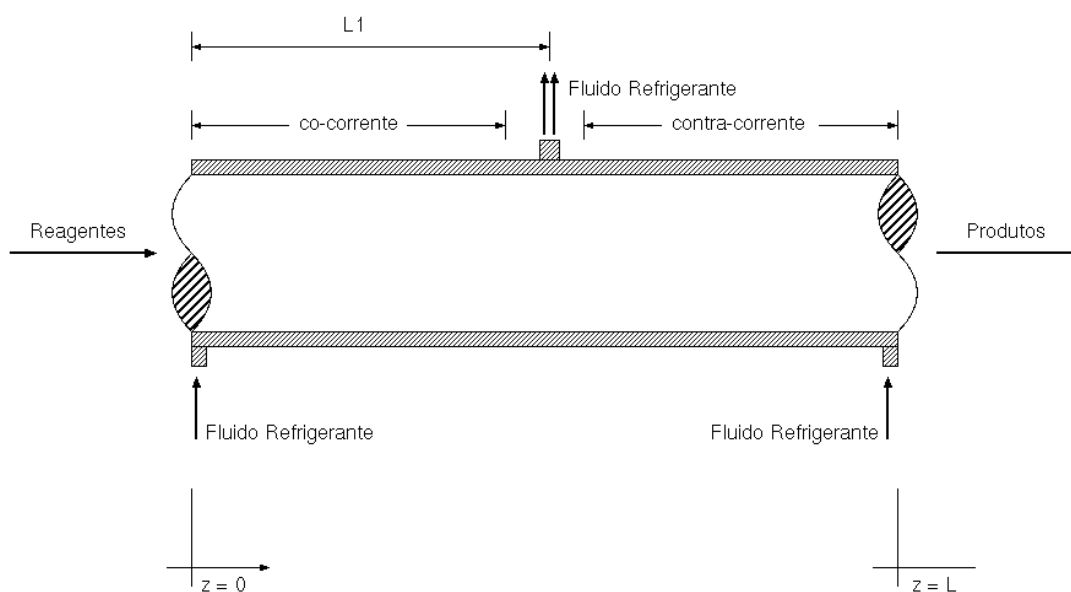


Figura 4.13 Reator com Configuração Alternativa 1

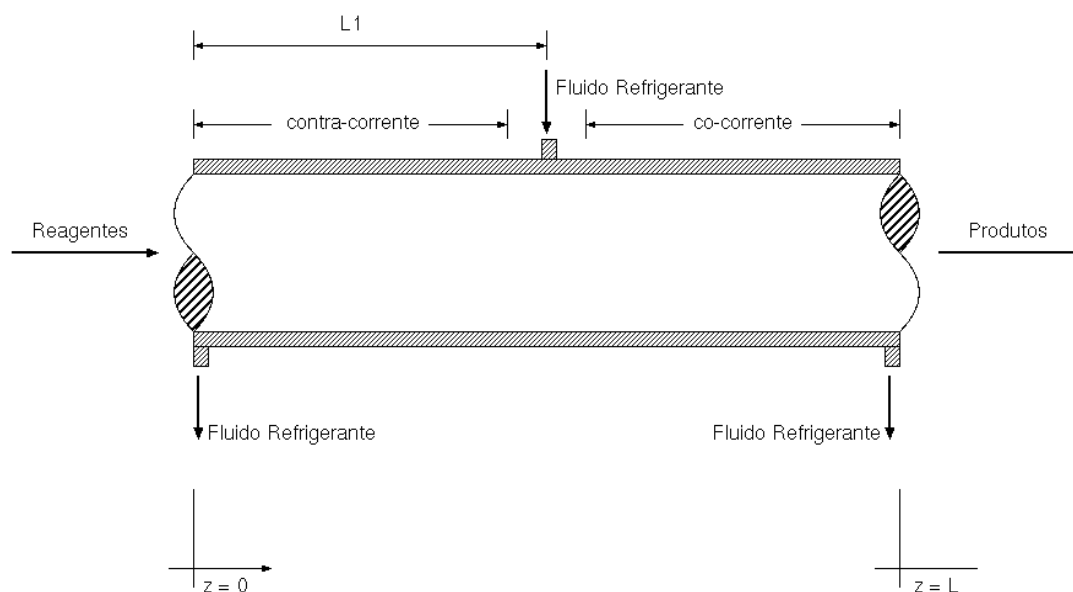


Figura 4.14 Reator com Configuração Alternativa 2

O fluxo do refrigerante flui em co-corrente no intervalo de $z = 0$ até $z = L1$ e passa a fluir em contra-corrente de $z = L1$ até $z = L$. Esta configuração é denominada de “*Configuração Alternativa 1*”, Fig 4.13.

O fluxo do refrigerante flui em contra-corrente no intervalo de $z = 0$ até $z = L1$ e passa a fluir em co-corrente de $z = L1$ até $z = L$. Esta configuração é denominada de “*Configuração Alternativa 2*”, Fig 4.14.

Observa-se que em $z = L1$ o fluxo do refrigerante muda de direção em ambos os esquemas. Assim a posição de $L1$ pode ser variada permitindo obter diferentes perfis de temperaturas para cada uma dessas configurações.

As Figuras 4.15 e 4.16 ilustram o perfil axial da temperatura no centro e na parede do reator, além da temperatura entre o centro e a parede para as configurações alternativas de refrigeração. Ambas as configurações apresentam comportamento semelhante aos apresentados pelas configurações convencionais (co e contra-corrente), com variações apenas nas temperaturas do ponto quente e uma temperatura de saída do reator mais baixa quando comparada às configurações convencionais. No caso da configuração Alternativa 1, isso ocorre porque a parte final do reator utiliza a configuração contra-corrente que tem a temperatura de entrada do fluido refrigerante pré-estabelecida, neste caso igual às temperaturas de alimentação dos reagentes e do fluido refrigerante do trecho co-corrente

(435 K). As Figuras 4.17 e 4.18 mostram o perfil axial da temperatura do fluido refrigerante ao longo do reator para ambas as configurações Alternativas.

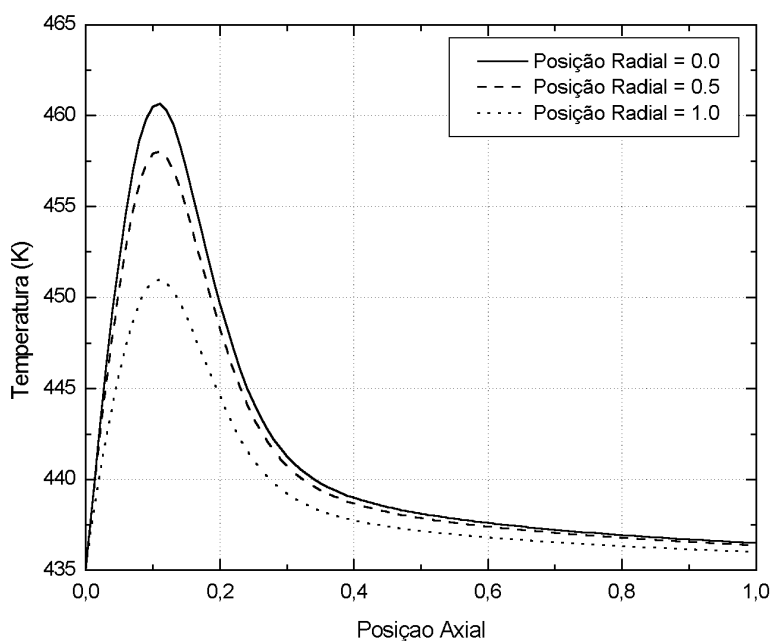


Figura 4.15 Perfil Axial da Temperatura do Reator -Configuração Alternativa 1

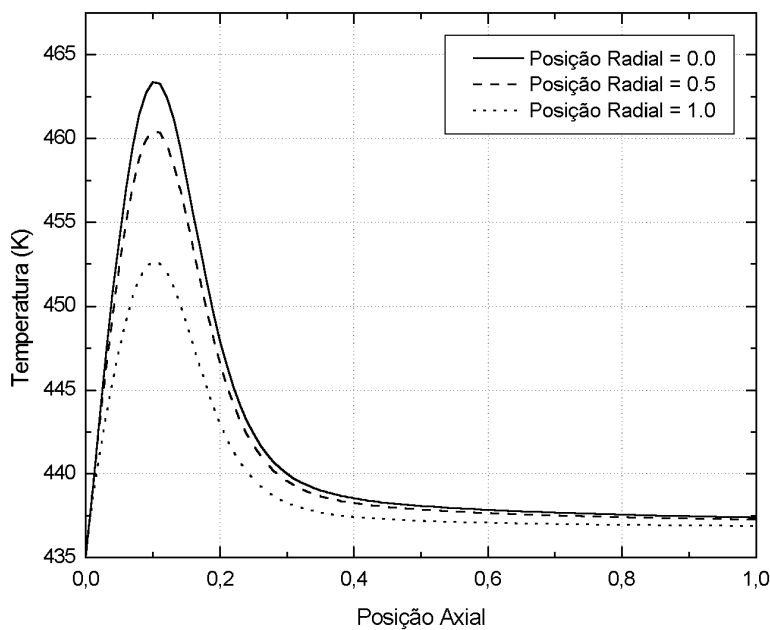


Figura 4.16 Perfil Axial da Temperatura do Reator -Configuração Alternativa 2

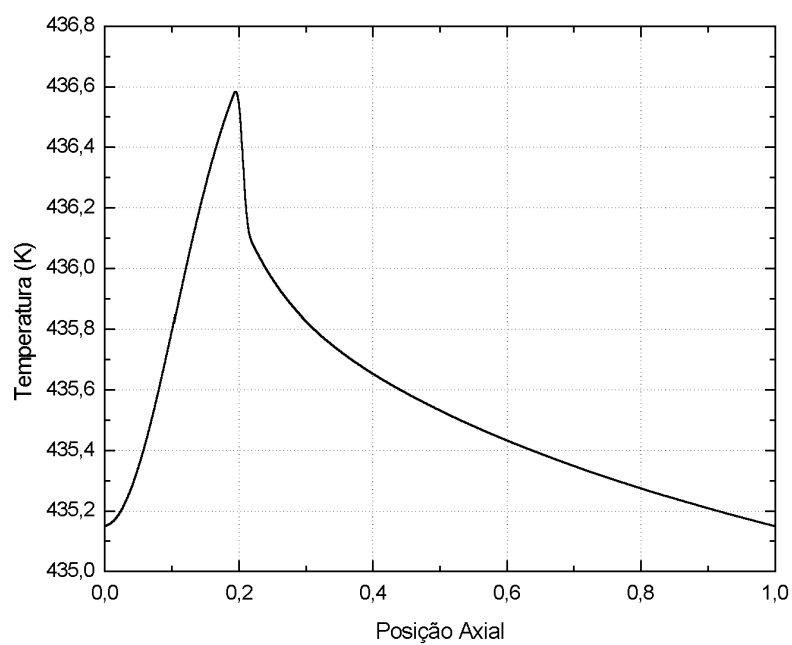


Figura 4.17 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 1)

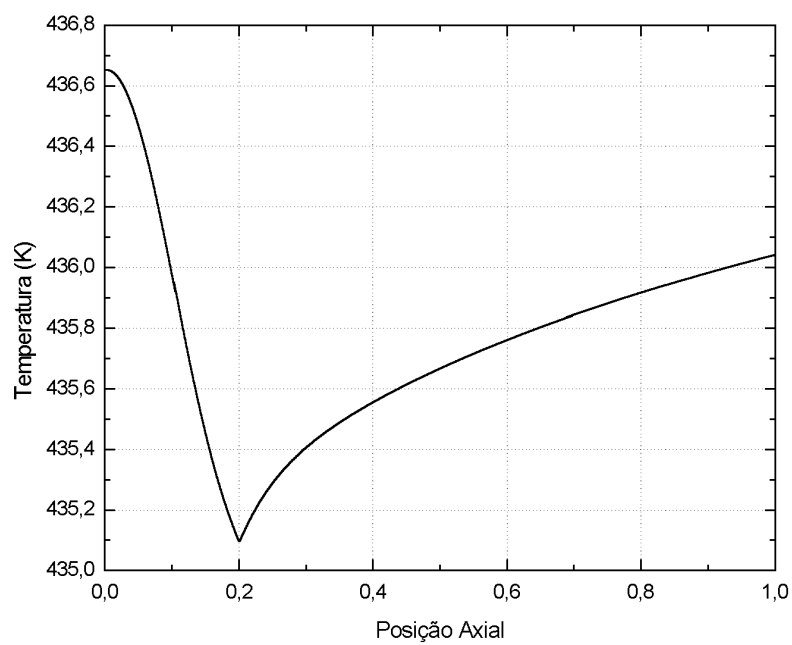


Figura 4.18 Perfil Axial da Temperatura do Fluido Refrigerante (Configuração Alternativa 2)

4.2.3 Comparação entre as Configurações do Fluido Refrigerante Empregadas

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram o perfil axial da temperatura e da conversão média radial para os quatro tipos de configurações do fluido refrigerante utilizadas. Pode-se observar que todas as configurações possuem comportamento semelhante, como já dito anteriormente, apresentando mudanças somente nos valores das temperaturas do ponto quente e de saída do reator. Como o objetivo deste trabalho é avaliar qual a melhor configuração de refrigeração, pode-se concluir que a configuração Alternativa 1 mostra-se mais eficiente, pois aproveita as vantagens de ambas as configurações convencionais (co e contra-corrente), sendo possível obter uma temperatura para o ponto quente igual a da configuração co-corrente, porém com uma temperatura de saída do reator mais baixa, o que a torna mais interessante em relação a demais configurações.

A Figura 4.19 mostra que a maior parte da reação se dá antes da metade do reator para todas as configurações de refrigeração, além de uma maior troca térmica entre o fluido refrigerante e o gás, pois como nesta região ocorre a maior parte da reação, o gás atinge temperaturas mais elevadas, o que leva a formação do ponto quente devido à alta exotermicidade da reação química. Na sequência ocorre a estabilização da temperatura dos reagentes, sendo que a temperatura do fluido refrigerante também se estabiliza em valores próximos a este, o que caracteriza um estado de quase-equilíbrio térmico entre ambos os fluidos.

A configuração co-corrente apresenta-se mais eficaz para se conseguir valores mais baixos para a temperatura do ponto quente, já a configuração contra-corrente possibilita um aumento da conversão, logo ela pode ser utilizada em regiões onde a concentração de reagentes já é baixa, fazendo com que o fenômeno de retro-alimentação venha a permitir um posterior desenvolvimento da reação sem causar problemas de instabilidade. Portanto, para o caso de estudo deste trabalho (reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído) a Configuração Alternativa 1 (co-corrente/contra-corrente) se apresenta como a mais promissora configuração dentre as demais estudadas, pois aproveita as vantagens de ambas as configurações convencionais, possibilitando aumentar a conversão do processo e ainda manter a estabilidade do sistema conforme mencionado anteriormente.

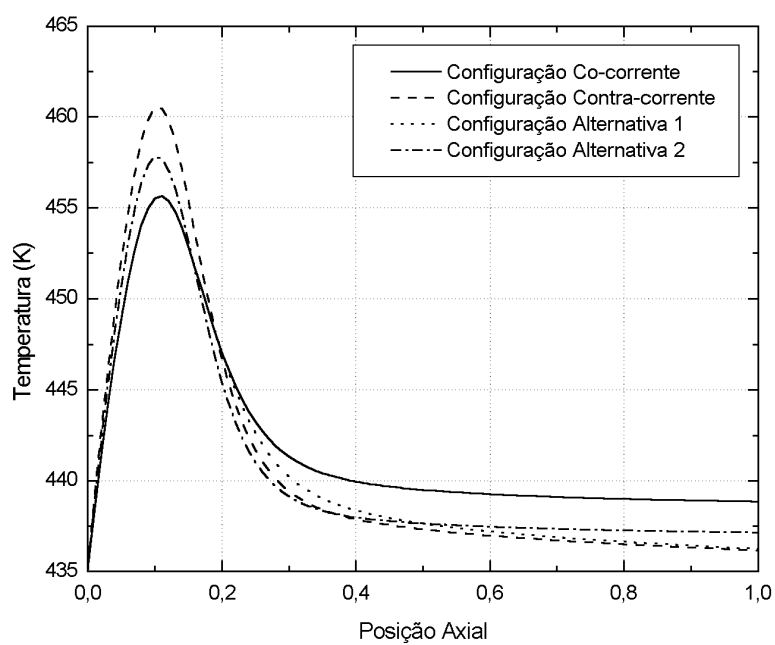


Figura 4.19 Perfil Axial da Temperatura Média Radial para as quatro configurações empregadas

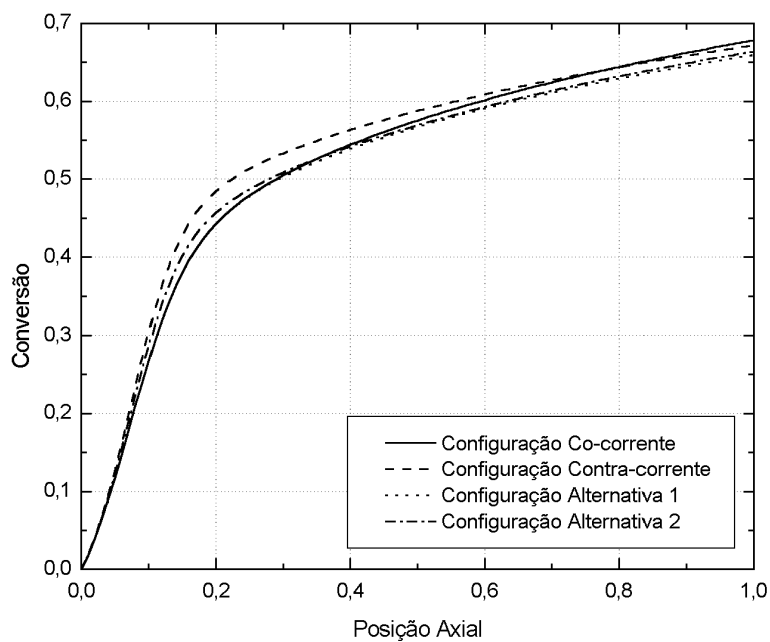


Figura 4.20 Perfil Axial da Conversão Média Radial para as quatro configurações empregadas

4.3 Variação dos Parâmetros de Operação

Com o objetivo de conhecer a influência dos parâmetros de operação no comportamento do reator, alguns destes parâmetros foram modificados, utilizando-se o modelo desenvolvido por Toledo e Maciel Filho (1999) como caso de estudo, de acordo com a Tabela 4.1 a seguir:

Tabela 4.1 Variação dos Parâmetros de Operação

Parâmetros	Inferior	Padrão	Superior
T_{fo}	425,15 (K)	435,15 (K)	445,15 (K)
T_{ro}	425,15 (K)	435,15 (K)	445,15 (K)
R	20	25	30
u_R	42 (m/h)	72 (m/h)	102 (m/h)
G	2500 (kg/m ² h)	4500 (kg/m ² h)	6500 (kg/m ² h)
Po	0,7 (atm)	1,0 (atm)	1,4 (atm)

Foram analisadas suas influências nos perfis axiais de temperatura e conversão média radial ao longo do comprimento do reator, assim como na temperatura e posição do ponto quente.

As Figuras 4.21 a 4.38 mostram que todos os parâmetros utilizados (dentro da faixa estabelecida pela Tabela 4.1), exceto a velocidade do fluido refrigerante (u_r), Figuras 4.33 e 4.34, tem um efeito significativo sobre o comportamento do reator, sendo que as escolhas destes parâmetros são de suma importância para se determinar às condições operacionais do reator. No entanto, a velocidade do fluido refrigerante pode passar a ter efeito significativo durante a análise do comportamento dinâmico do reator, Vasco de Toledo (1999).

As simulações dos modelos pseudo-homogêneo clássico e o desenvolvido por Jutan et al. (1977) não foram incluídas, pois levam a conclusões qualitativamente semelhantes ao modelo de Toledo e Maciel Filho (1999) para o regime estacionário, embora diferenças quantitativas são observadas conforme apresentado anteriormente.

A seguir são destacados os efeitos dos parâmetros que tiveram uma influência mais significativa sobre o comportamento do reator.

O aumento na temperatura de alimentação dos reagentes (T_{fo}) ocasionou um aumento na temperatura do ponto quente além do seu deslocamento para a entrada do reator; esse aumento de temperatura tende a acelerar a reação e conseqüentemente aumentar a conversão de etanol logo no início do reator, Figuras 4.21 a 4.28.

Todas as configurações de refrigeração apresentam comportamento qualitativamente semelhante tanto para os perfis de temperatura média radial quanto para os da conversão média radial, com variações somente nas temperaturas do ponto quente e de saída do reator, como se pode observar nas Figuras 4.21 a 4.28. Portanto, a seguir, são apresentados somente os gráficos para uma única configuração do fluido refrigerante, pois resultados semelhantes são observados para os demais parâmetros, conforme observado para T_{fo} , destacando-se apenas aquelas situações em que ocorram diferenças significativas. Como discutido no item anterior, a configuração Alternativa 1 mostrou-se mais eficiente, logo as demais figuras são referentes a este esquema de refrigeração.

A temperatura de alimentação do fluido refrigerante (T_{ro}) mostrou também ter grande influência sobre o ponto quente do reator. Quando a temperatura de alimentação do fluido refrigerante é maior do que a da alimentação dos reagentes ocorre um aumento na temperatura do ponto quente e conseqüentemente um aumento da conversão do etanol, e quando T_{ro} é menor que a temperatura de alimentação dos reagentes, ocorre o inverso, ou seja, a temperatura do ponto quente não sofre aumento significativo, porém o fluido refrigerante passa a retirar mais calor do gás reagente; essa situação é indesejável uma vez que diminui a produção de acetaldeído no final do reator. Isso mostra a grande influência que o fluido refrigerante tem sobre a temperatura e a conversão do reator, Figuras 4.29 e 4.30.

Quando a relação Ar/Etanol (R) tem valores mais baixos (aumento da quantidade de etanol) ocorre uma elevação na temperatura do ponto quente e da conversão. Isso ocorre porque o etanol é o agente limitante da reação e quando se aumenta o teor de etanol mais reação ocorrerá, logo mais calor será liberado provocando assim uma aceleração da reação e conseqüentemente um aumento na conversão do mesmo, além da elevação da temperatura do ponto quente, Figuras 4.31 e 4.32.

Pode ser destacado ainda que, o aumento da vazão mássica dos reagentes (G_i) faz com que a temperatura do ponto quente diminua, e este acabe sendo deslocado para o centro do reator, havendo assim uma queda na conversão de etanol, Figuras 4.35 e 4.36. A razão para isto se deve ao fato de que quando se aumenta a velocidade mássica dos reagentes uma quantidade maior de reagentes é introduzida no reator. Como houve o aumento da velocidade esses reagentes passam mais rapidamente pelo catalisador havendo assim um menor contato entre os mesmos, e conseqüentemente menos reação ocorre, além disso, a reação é deslocada para o centro do reator.

Com relação ao aumento da pressão da alimentação do reator (P_o), este causa um aumento significativo da temperatura do ponto quente, provocando assim um aumento da conversão de etanol logo no início do reator; a pressão tem um efeito significativo sobre o comportamento estacionário do reator, pois está intimamente ligada à equação da taxa cinética do sistema, Figuras 4.37 e 4.38.

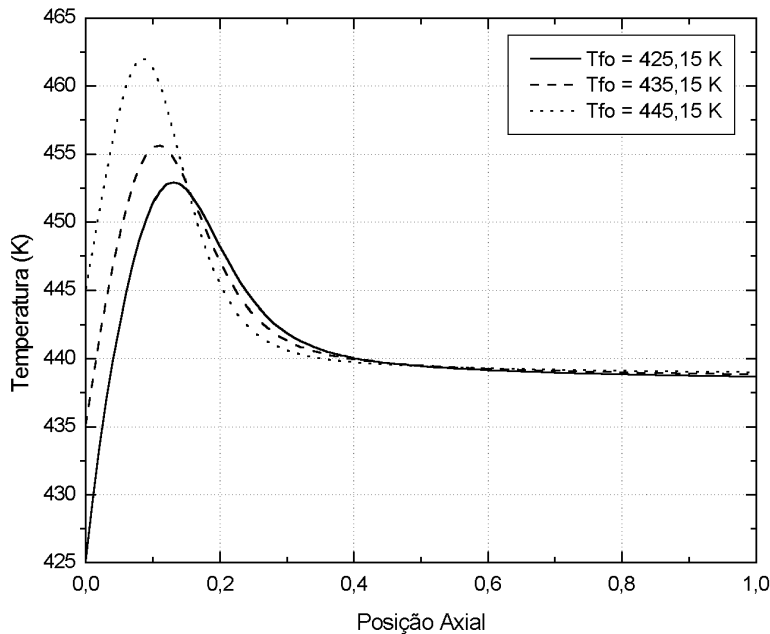


Figura 4.21 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Co-corrente)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases

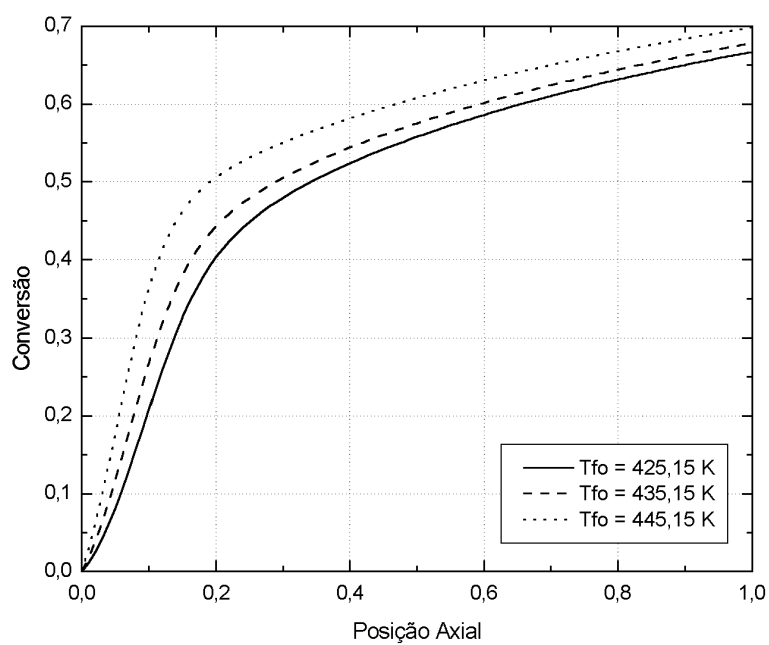


Figura 4.22 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Co-corrente)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases

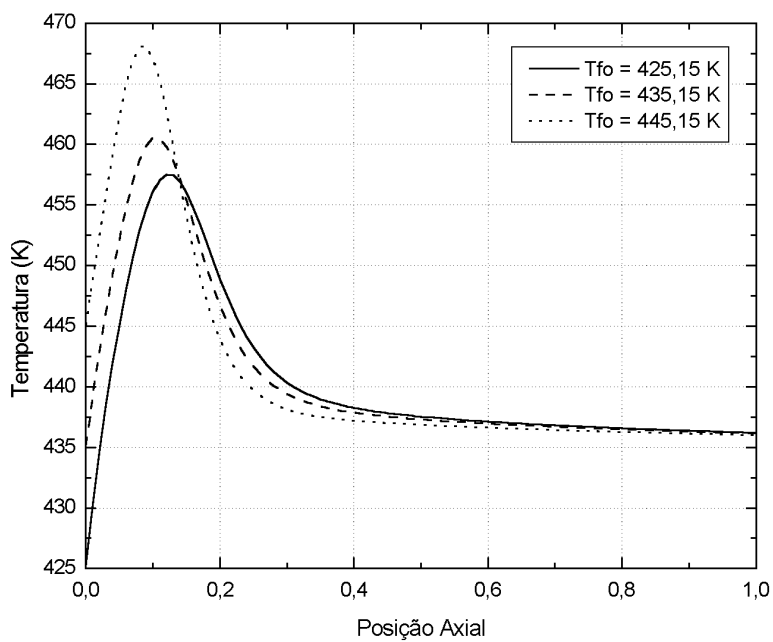


Figura 4.23 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Contra-corrente)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases

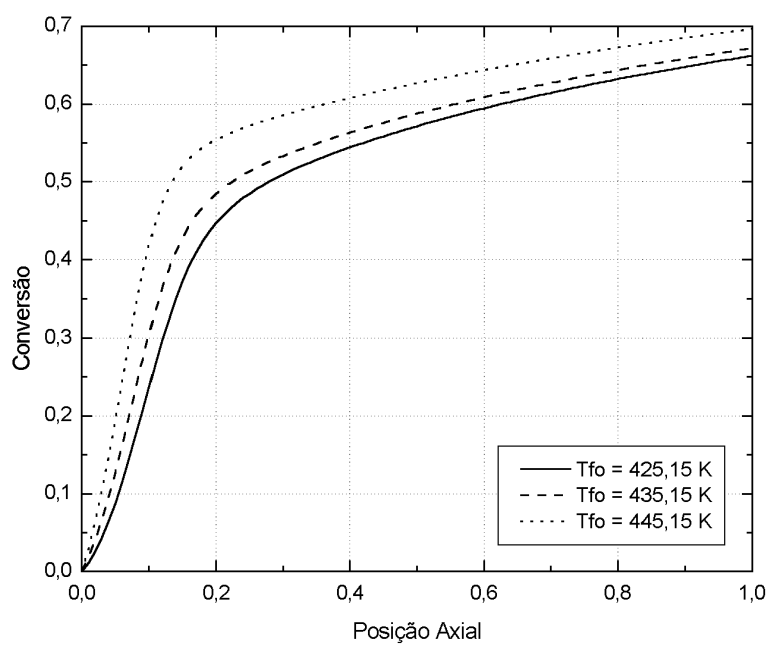


Figura 4.24 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Contra-corrente)
Varição na Temperatura de Alimentação dos Gases

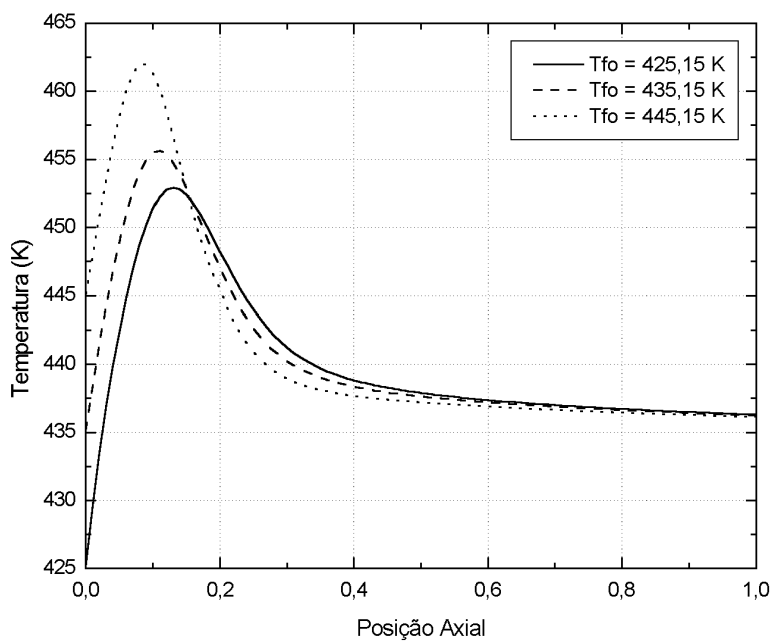


Figura 4.25 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Varição na Temperatura de Alimentação dos Gases

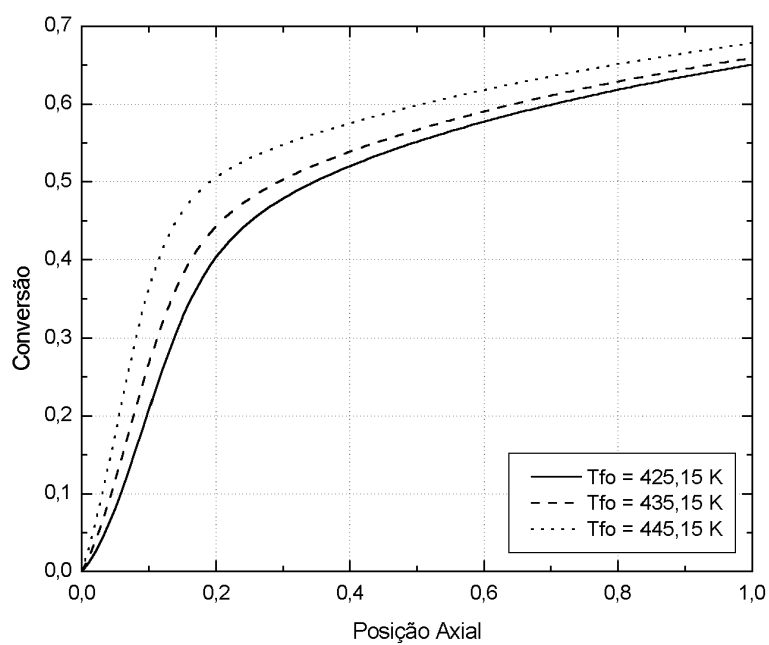


Figura 4.26 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases

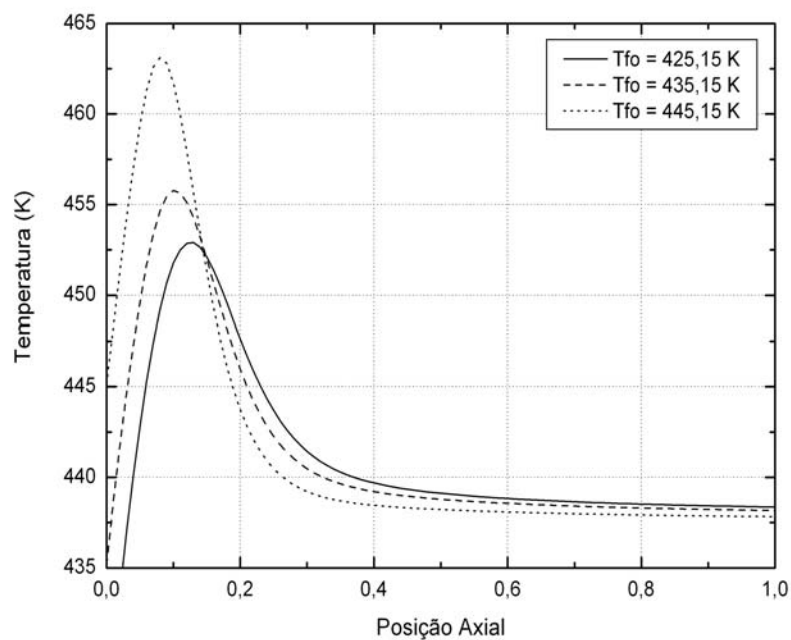


Figura 4.27 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 2)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases

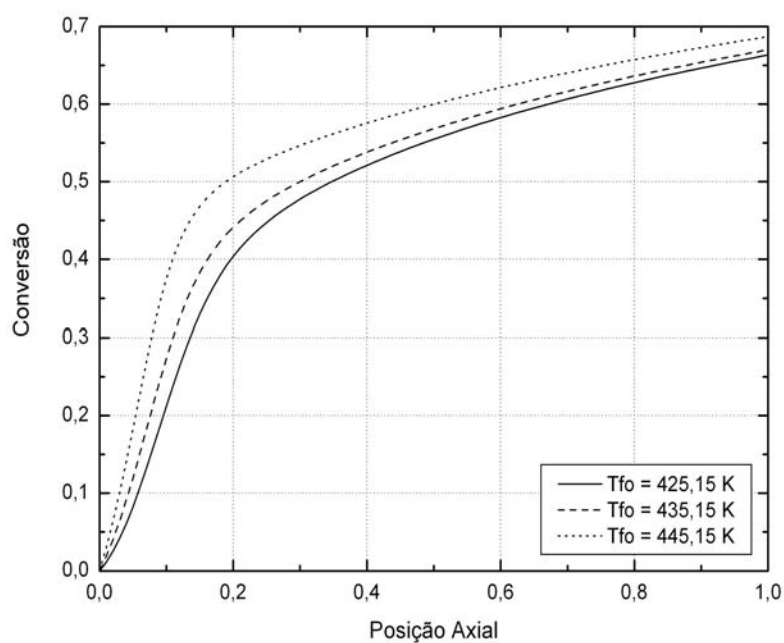


Figura 4.28 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 2)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases

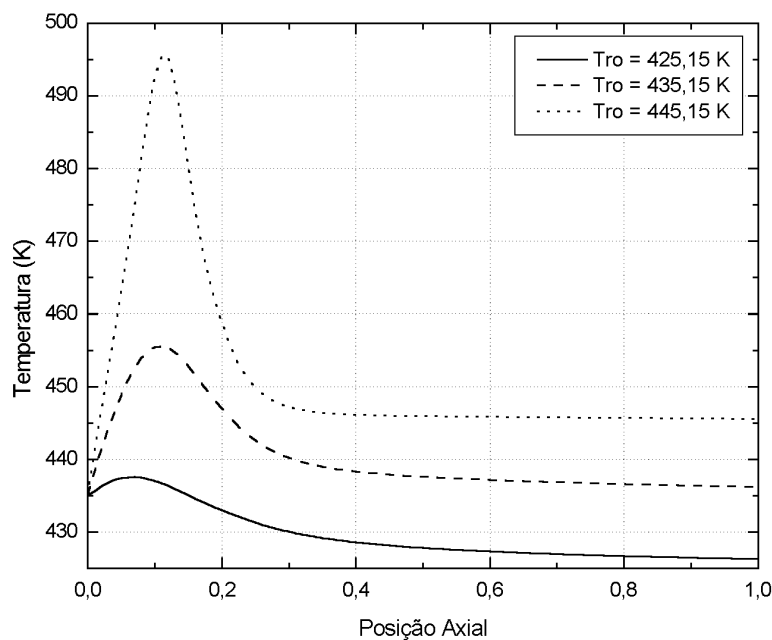
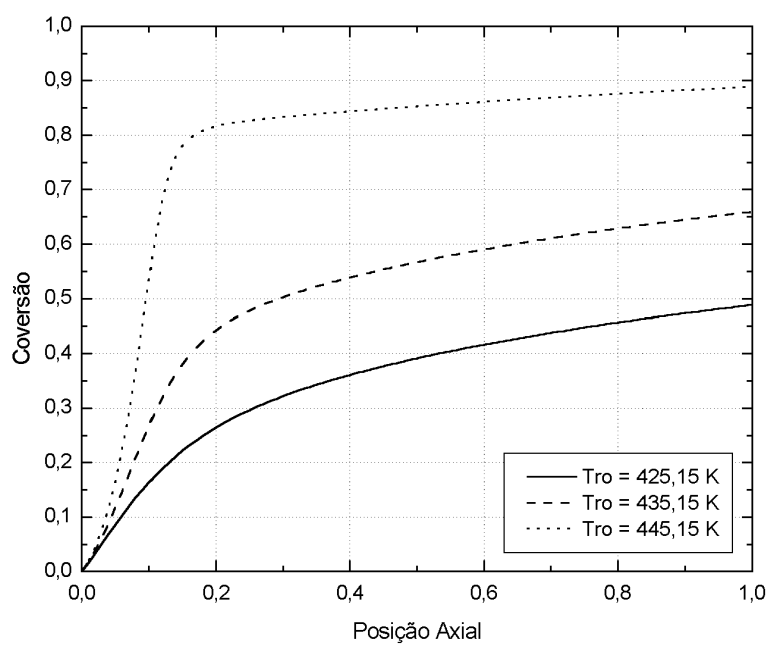
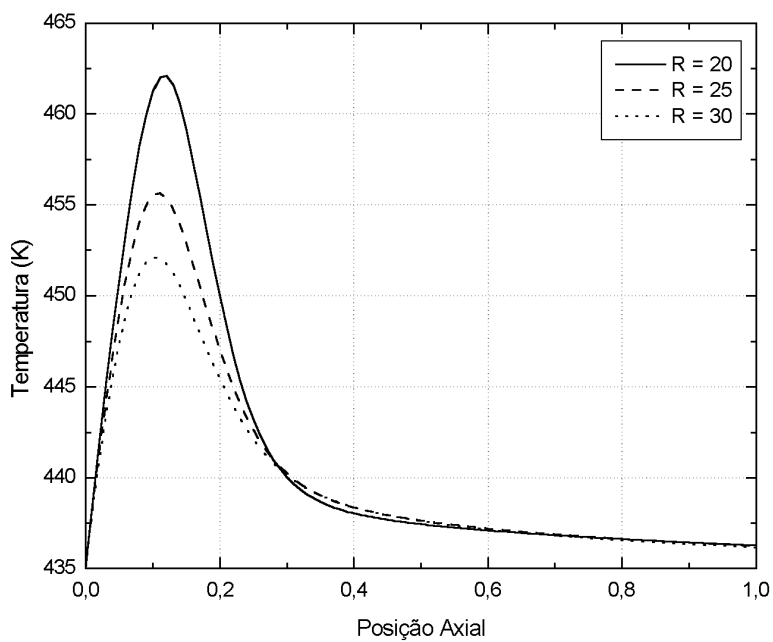


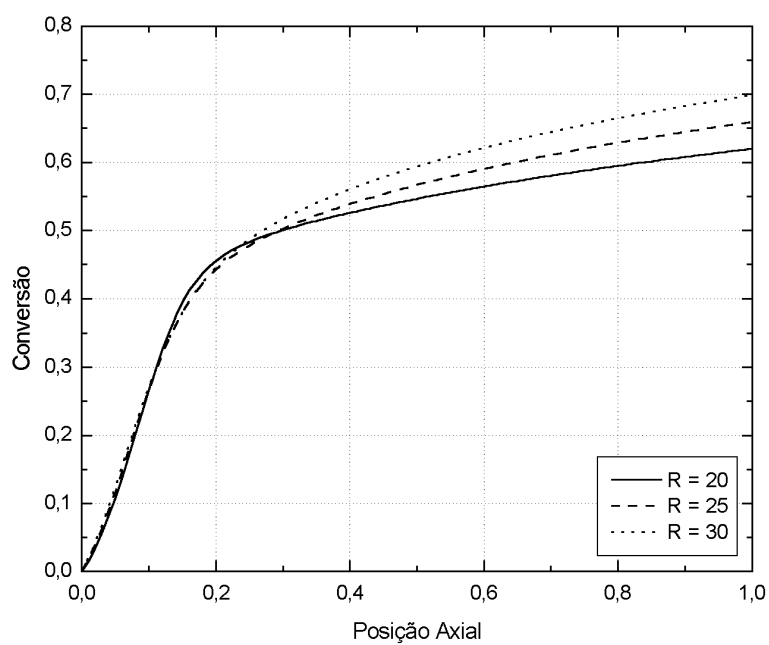
Figura 4.29 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante



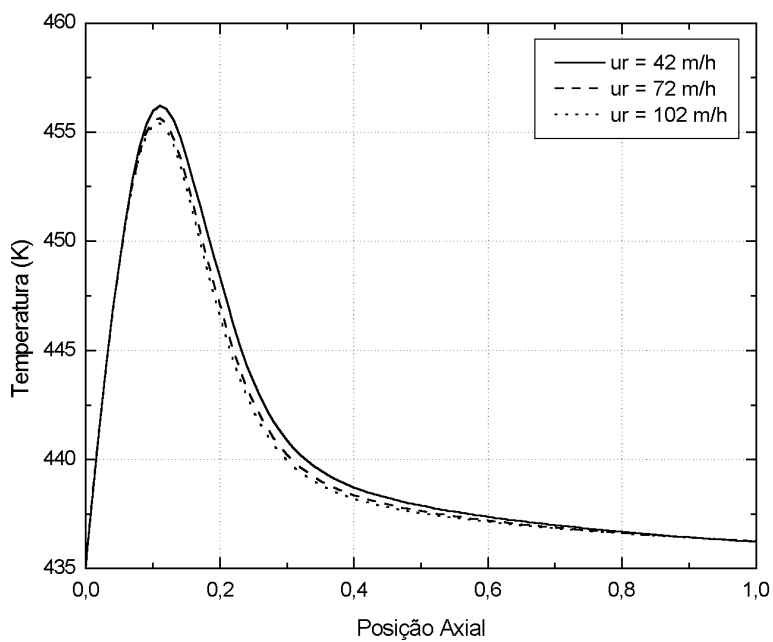
**Figura 4.30 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante**



**Figura 4.31 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Relação Ar/Etanol**



**Figura 4.32 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Relação Ar/Etanol**



**Figura 4.33 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Velocidade do Fluido Refrigerante**

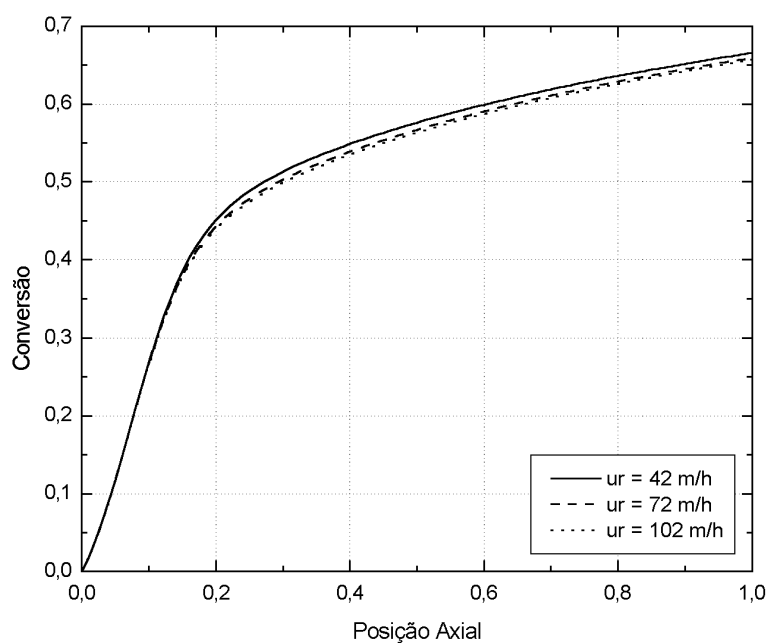


Figura 4.34 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Velocidade do Fluido Refrigerante

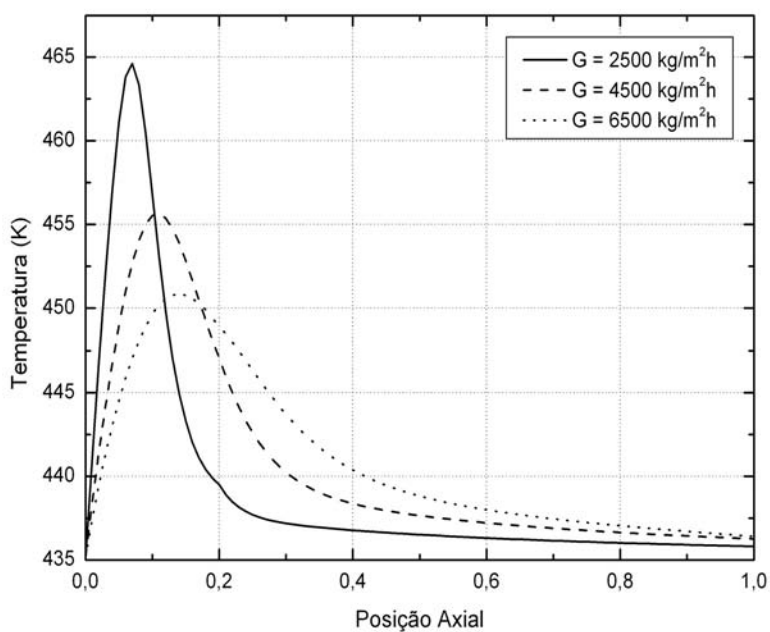
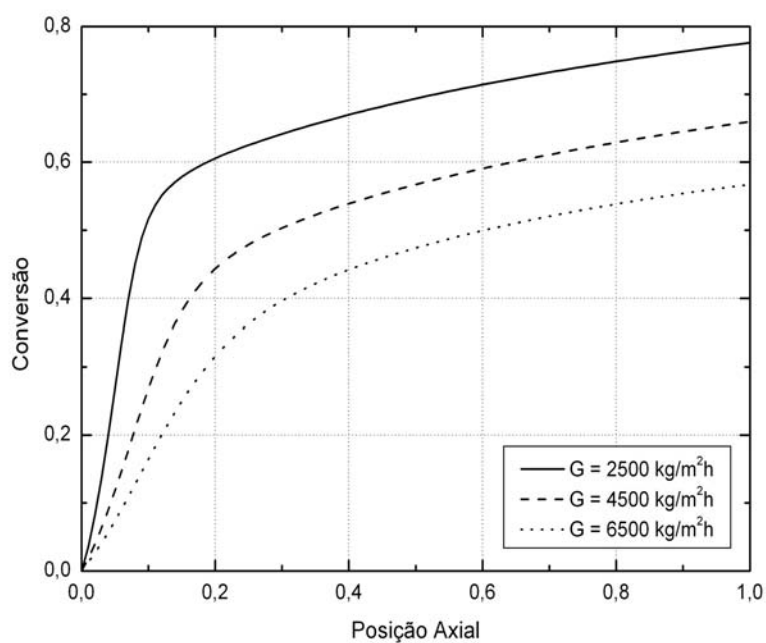
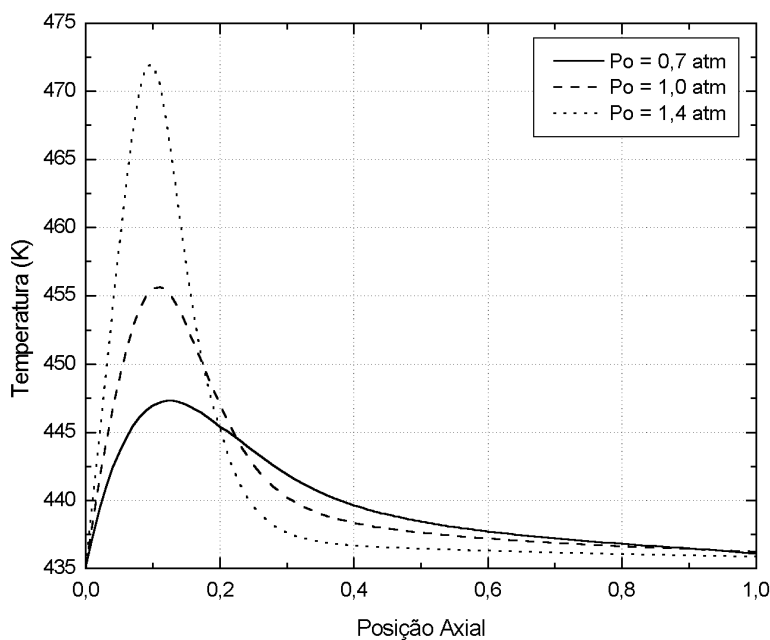


Figura 4.35 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Vazão Mássica dos Gases



**Figura 4.36 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Vazão Mássica dos Gases**



**Figura 4.37 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Pressão de Entrada do Reator**

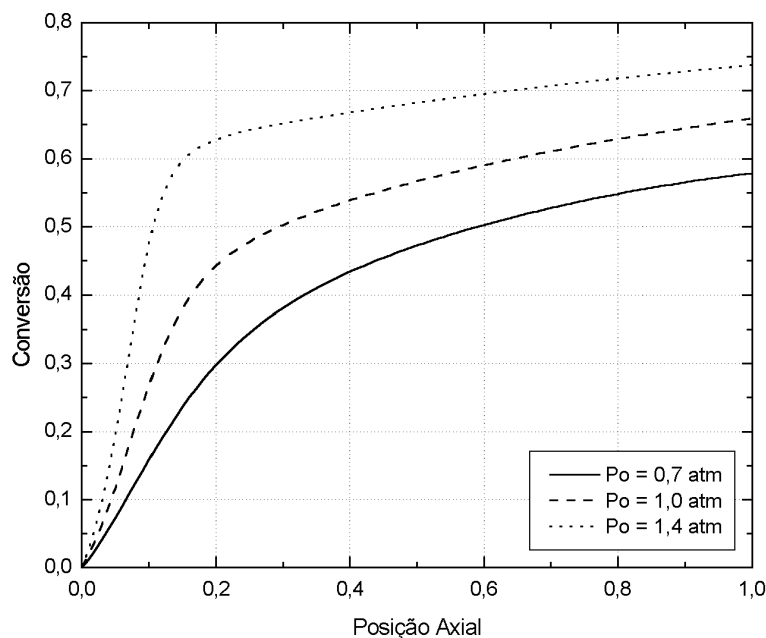


Figura 4.38 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Pressão de Entrada do Reator

4.4 Variação dos Parâmetros de Projeto

Como no caso anterior, os parâmetros de projeto do reator foram modificados, de forma a verificar sua influência sobre o comportamento estacionário do reator, utilizando-se o modelo desenvolvido por Toledo e Maciel Filho (1999). A Tabela 4.2 a seguir apresenta os valores utilizados nas figuras 4.39 a 4.46.

Tabela 4.2 Variação dos Parâmetros de Projeto

Parâmetros	Inferior	Padrão	Superior
Dt	0,014 (m)	0,017 (m)	0,021 (m)
Dp	0,0015 (m)	0,0020 (m)	0,0030 (m)
ε	0,35	0,40	0,50
z^I	0,5 (m)	0,1 (m)	0,2 (m)

¹ Este parâmetro só deve ser considerado para as configurações Alternativas 1 e 2, no qual existe a variação de saída e entrada do fluido refrigerante, respectivamente.

Pelas Figuras 4.39 a 4.46 é possível verificar que os parâmetros de projeto também são de grande importância no projeto do reator, onde todos os parâmetros tiveram efeitos significativos sobre o seu comportamento com exceção do comprimento do reator (L), ou seja, sua variação não teve grande influência sobre a magnitude e o posicionamento do ponto quente. Os valores do diâmetro do tubo (D_t) e diâmetro da partícula de catalisador (D_p) mostraram ser os mais influentes, sendo decisivos para se conseguir o desempenho desejado do reator.

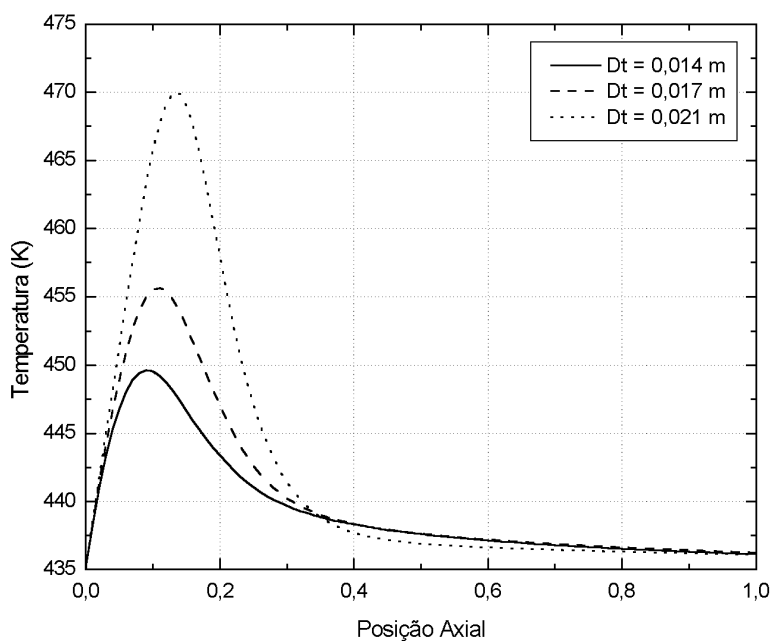
A variação no diâmetro do tubo do reator (D_t) mostrou ter influência significativa sobre o comportamento estacionário do reator, quando se reduziu o valor do diâmetro a temperatura do ponto quente também diminuiu. Pode-se deduzir que como a distância entre o centro e a parede do reator ficou menor, houve uma melhor troca térmica entre o fluido refrigerante e o gás reagente, além é claro da velocidade de passagem dos reagentes ter aumentado, sendo assim ocorreu menos reação, já para o aumento do diâmetro do tubo é possível observar o comportamento contrário ao descrito anteriormente, Figuras 4.39 e 4.40.

O diâmetro da partícula (D_p) também apresentou uma grande influência sobre o comportamento do reator, seu aumento fez com que a temperatura do ponto quente e a conversão se elevassem. Isso ocorre porque com o aumento das partículas aumentou-se também a área de contato da superfície do catalisador e conseqüentemente houve mais reação liberando assim uma maior quantidade de calor, o que propiciou o aumento da conversão, Figuras 4.41 e 4.42.

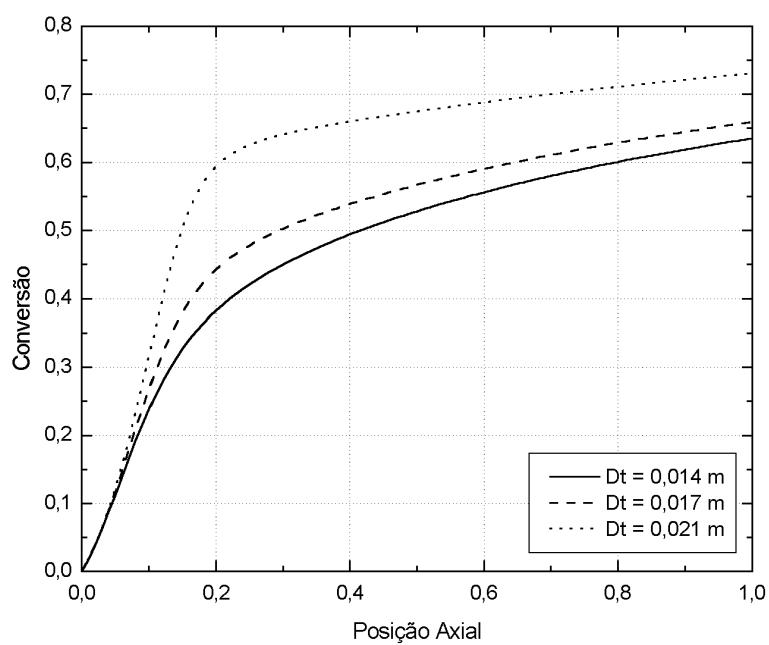
Com o aumento da porosidade (ε) houve também um aumento na distribuição de volumes vazios no leito, fazendo com que a reação fosse deslocada para o centro do reator, além disso, ocorreu uma diminuição da perda de carga no leito do reator, permitindo assim que uma maior quantidade de reagente fosse introduzida no leito para uma mesma vazão de alimentação, isso fez com que a temperatura do ponto quente sofresse um acréscimo significativo, mesmo com uma redução da área de contato da superfície do catalisador.

A variação do ponto de saída do fluido refrigerante (z), configuração Alternativa 1, mostra que para uma melhor refrigeração do reator é necessário utilizar a parte em co-corrente na região onde ocorre o ponto quente, ficando a região onde a temperatura do reator já é mais baixa para a configuração em contra-corrente. Vale lembrar que para as

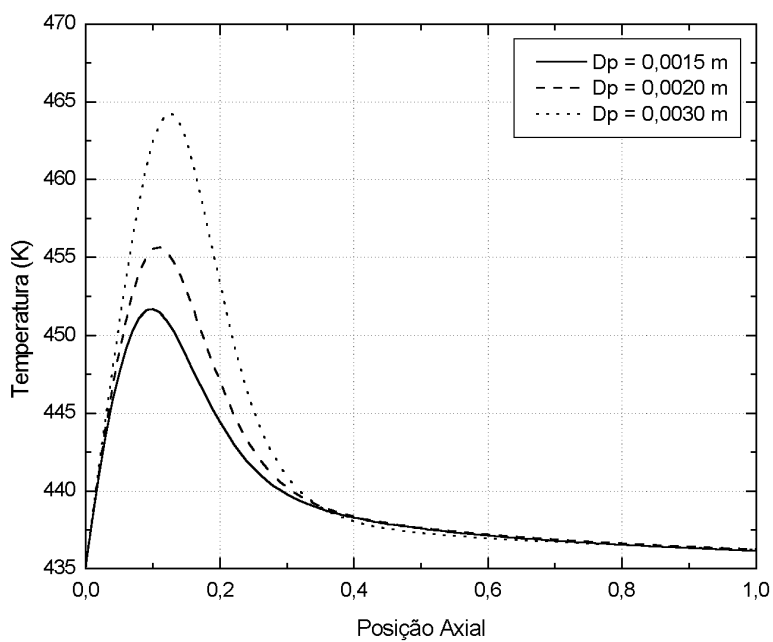
condições de operação utilizadas não é possível observar diferenças acentuadas entre os perfis de temperatura, uma vez que os valores dos parâmetros operacionais e de projeto utilizados já estão bem otimizados, pois já foram utilizados em trabalhos passados, como o realizado por Vasco de Toledo (1999), porém para outras situações é possível que essas diferenças sejam mais significativas, Figuras 4.45 e 4.46.



**Figura 4.39 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação no diâmetro do tubo do Reator**



**Figura 4.40 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação no diâmetro do tubo do Reator**



**Figura 4.41 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação no diâmetro da Partícula de Catalisador**

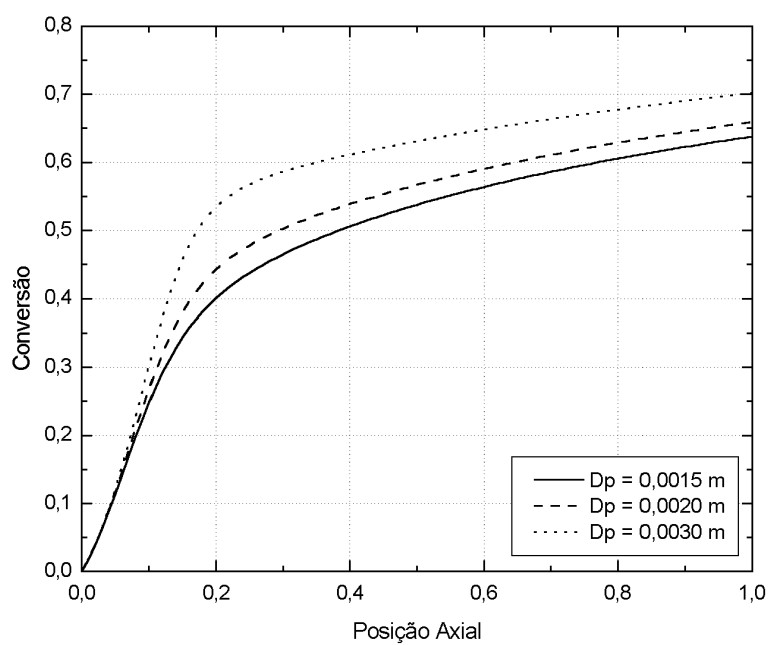


Figura 4.42 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Varição no diâmetro da Partícula de Catalisador

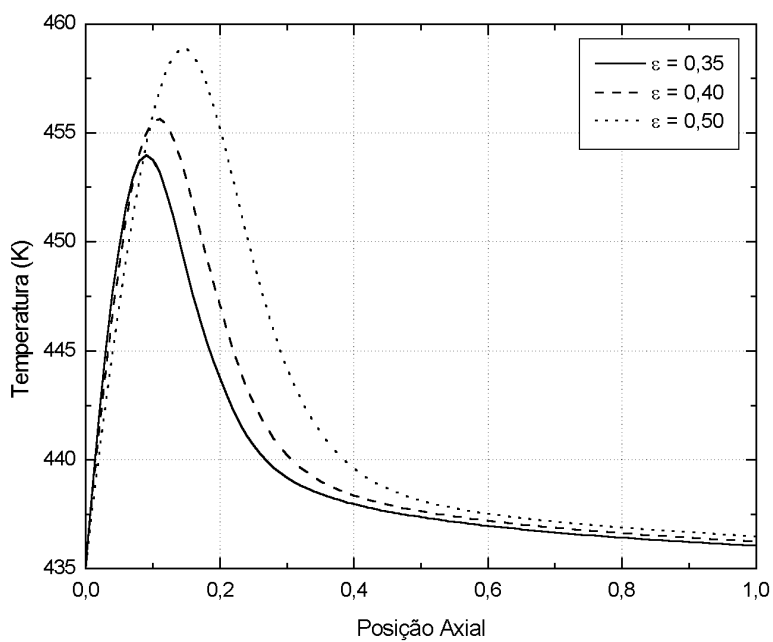
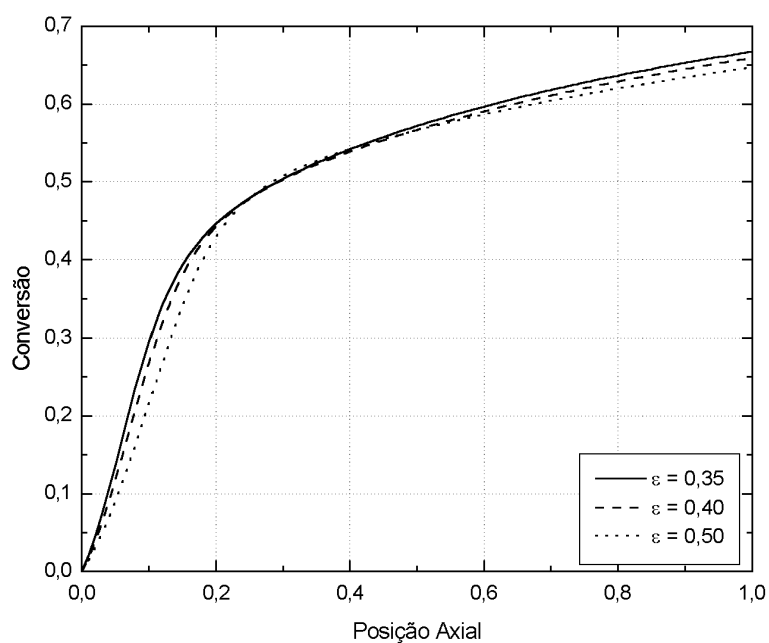
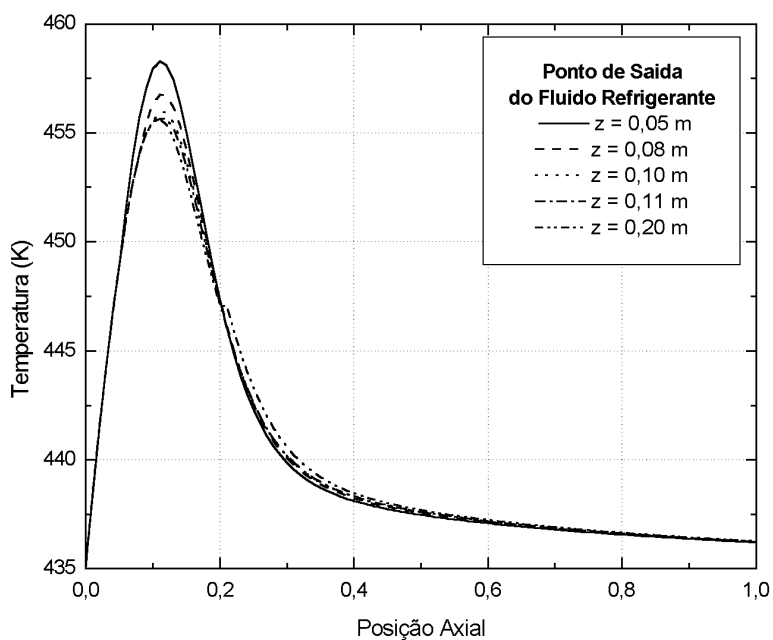


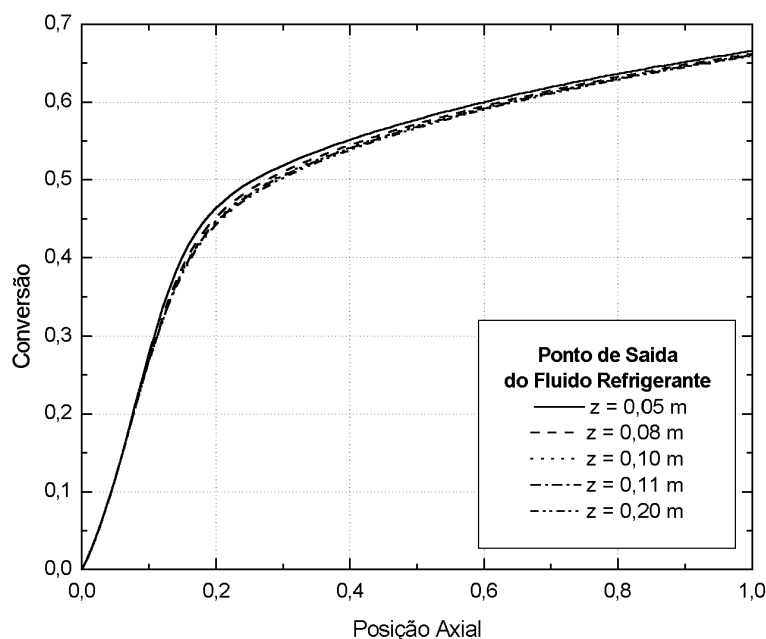
Figura 4.43 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Varição da Porosidade do Catalisador



**Figura 4.44 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação da Porosidade do Catalisador**



**Figura 4.45 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação no ponto de Saída do Fluido Refrigerante**



**Figura 4.46 Perfil da Conversão Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação no ponto de Saída do Fluido Refrigerante**

As Figuras 4.47 e 4.48, apresentadas a seguir, mostram os campos de temperatura observados no reator para as configurações co-corrente e Alternativa 1. O objetivo é mostrar que a taxa de liberação de calor não é uniforme e que a maior parte da reação ocorre nas proximidades da entrada do reator, e que para reações exotérmicas a taxa de reação pode ser relativamente maior na entrada do reator devido a maior concentração dos reagentes. Além disso, a temperatura no eixo do leito pode ser muito diferente do que ocorre na parede, o que tende a aumentar a taxa de reação local e reforçar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes. Esse tipo de gráfico é normalmente empregado pelos pesquisadores da área de fluido dinâmica (CFD), porém pode servir como método alternativo de observação e ser utilizado para se observar melhor o comportamento do reator.

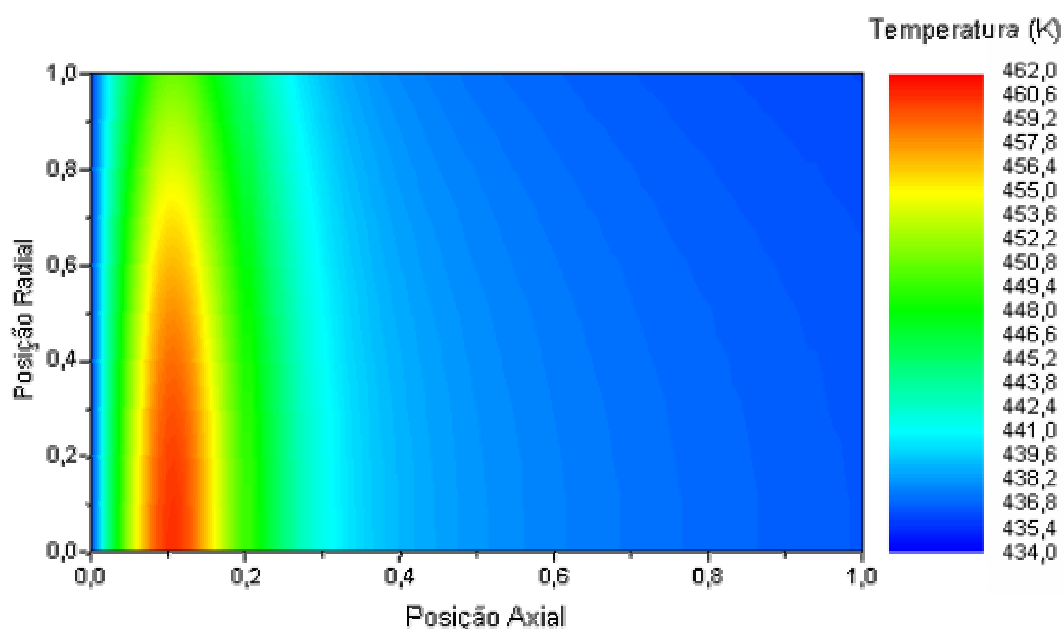


Figura 4.47 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Alternativa 1)

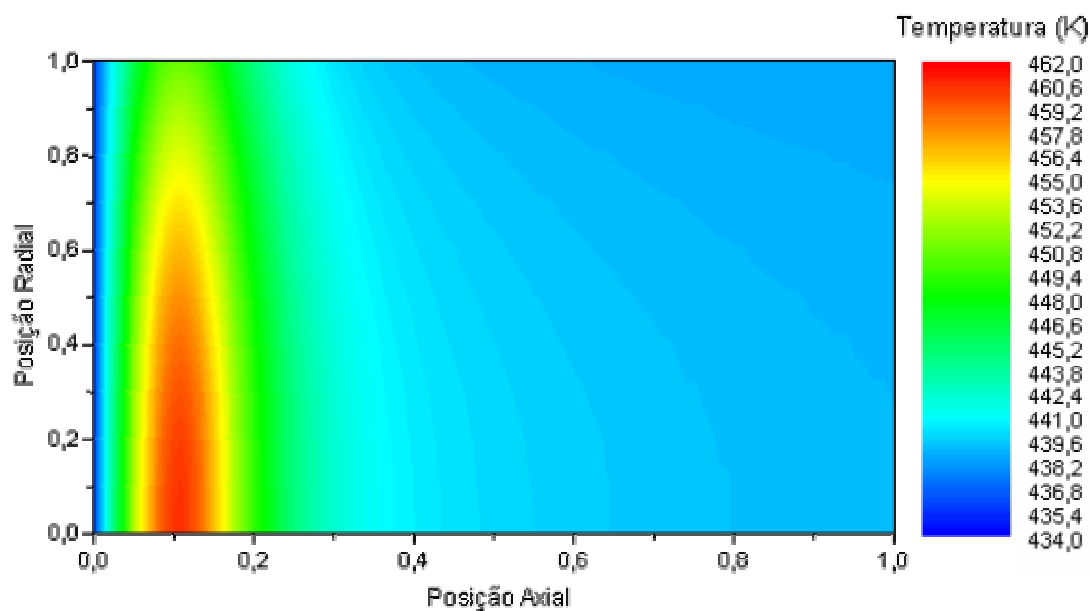


Figura 4.48 Distribuição da Temperatura ao longo do Reator (Configuração Co-corrente)

Na sequência do trabalho são apresentadas as distribuições de temperatura e conversão ao longo das coordenadas r e z do reator para as quatro configurações empregadas. É possível observar as variações na magnitude do ponto quente no centro e na parede do reator, assim como em alguns pontos distintos dentro do mesmo, o que

possibilita uma boa visão do comportamento estacionário do reator, pois é possível se observar tanto a variação da temperatura e da conversão na direção axial quanto na radial.

Temperatura (K)

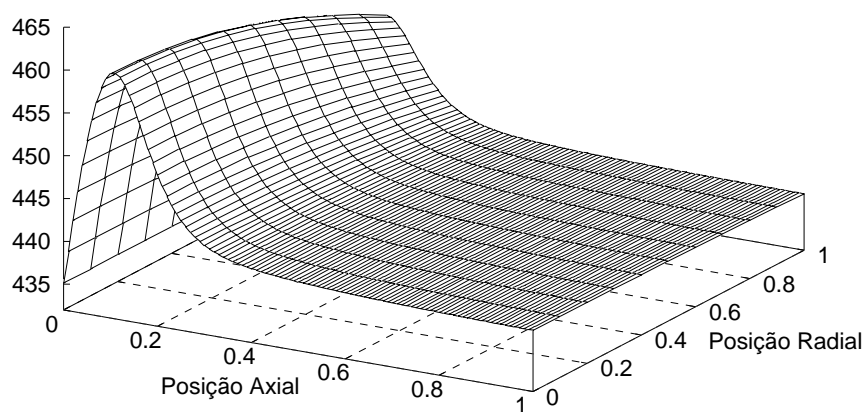


Figura 4.49 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente)

Conversão

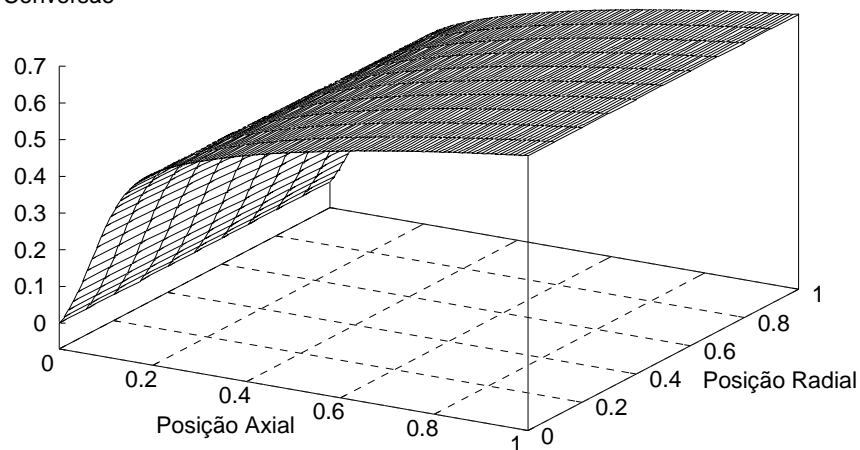


Figura 4.50 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente)

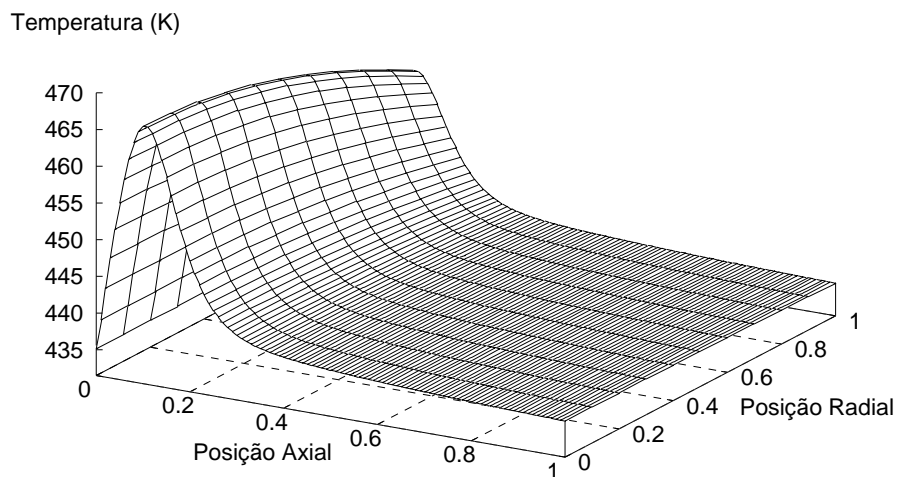


Figura 4.51 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)

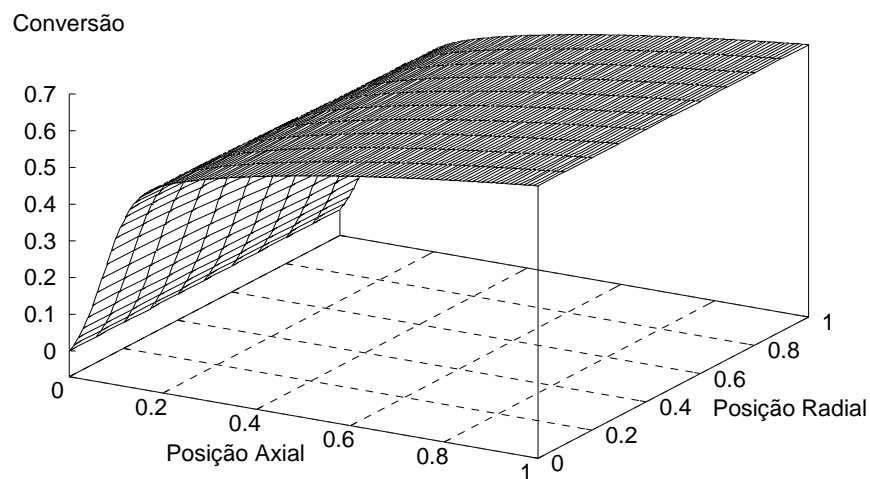


Figura 4.52 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)

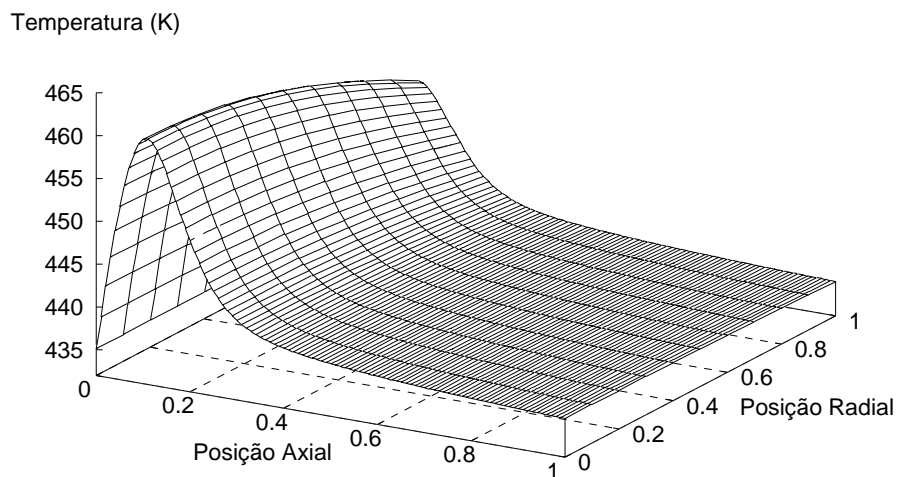


Figura 4.53 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1)

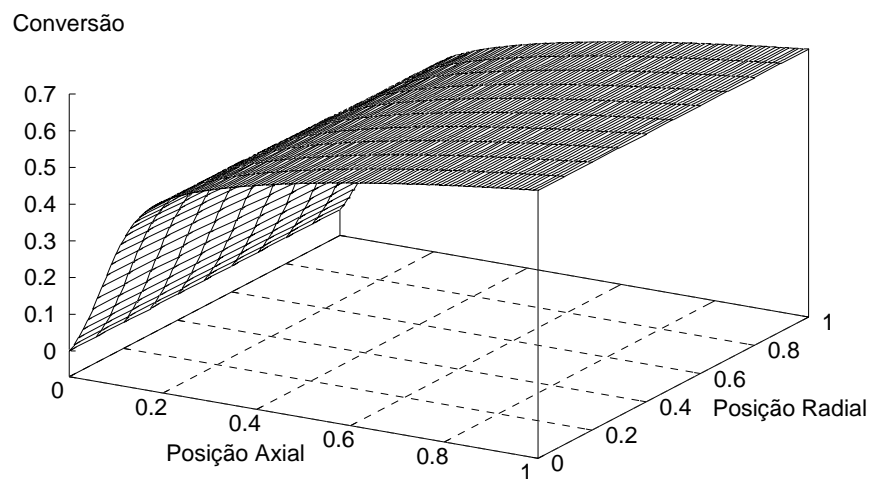


Figura 4.54 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1)

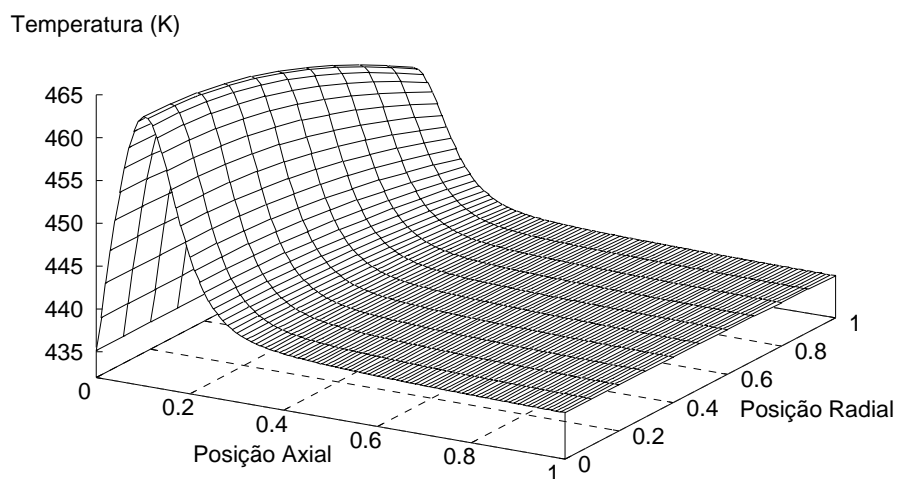


Figura 4.55 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2)

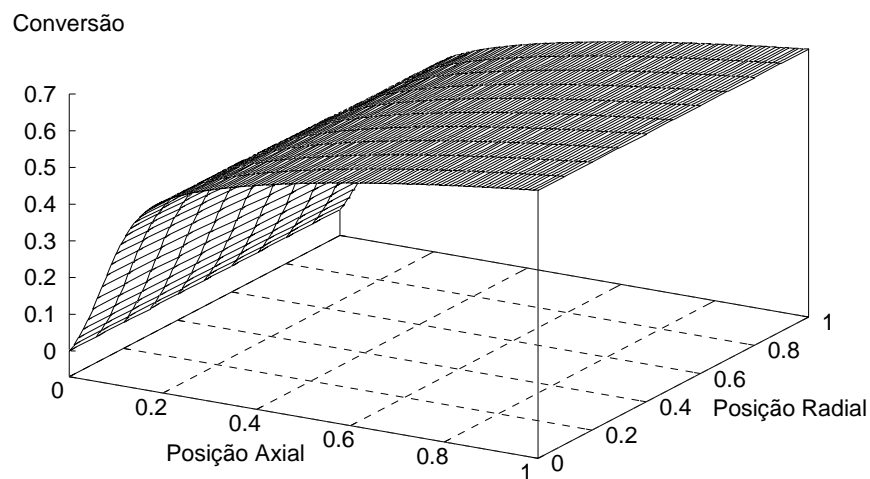


Figura 4.56 Distribuição da Conversão ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2)

4.5 Conclusões

Neste capítulo foram apresentadas a simulação estacionária do reator e também a influência do fluido refrigerante sobre o comportamento estacionário do reator para diferentes configurações de refrigeração. Através desse estudo foi possível concluir que a utilização de configurações alternativas de refrigeração aumenta a flexibilidade operacional e possibilita um controle mais efetivo da temperatura do reator, estudo esse pouco abordado na literatura.

Dentre as configurações analisadas a configuração Alternativa 1 se mostrou mais eficiente, pois ela aproveita as vantagens de ambas configurações convencionais (co e contra-corrente), sendo possível manter a temperatura do ponto quente igual a da configuração co-corrente, porém com uma temperatura de saída do reator mais baixa. É importante destacar ainda que a utilização da retro-alimentação de calor no trecho contra-corrente não foi significativa, pois como mencionado anteriormente, os parâmetros operacionais já estão bem otimizados uma vez que foram utilizados em trabalhos anteriores, porém para outras condições de operação e de projeto existe a possibilidade de se explorar melhor essa característica, inclusive para outras reações industriais de interesse.

Além disso, a análise estacionária do comportamento do reator mostrou que todas as questões estudadas são de grande importância para entender o comportamento do reator e avaliar o impacto que cada parâmetro operacional e de projeto tem no seu desempenho. Dentre os parâmetros analisados pode-se destacar a temperatura de alimentação dos reagentes (T_{fo}), temperatura do fluido refrigerante (T_{ro}), relação Ar/Etanol (R) e os diâmetros do tubo (D_t) e da partícula de catalisador (D_p), pois estes foram os parâmetros que mais influenciaram o comportamento estacionário do reator dentro das faixas operacionais e de projeto estudadas.

No Apêndice B são apresentados os resultados do comportamento estacionário do reator utilizando a taxa de reação sobre catalisador de cobre oxidado utilizada por Moura (1984).

Dando sequência ao trabalho, no capítulo seguinte é realizada a otimização das propriedades físico-químicas e operacional do fluido refrigerante.

Capítulo 5

Otimização do Reator

5.1 Introdução

Neste capítulo será realizada a otimização do reator com relação às propriedades de seu fluido refrigerante a fim de se determinar um fluido refrigerante ou uma composição de fluidos que se ajuste a um ρ e C_p otimizados, com o objetivo de reduzir o custo energético do reator. Para tal será utilizado o modelo pseudo-homogêneo modificado desenvolvido por Toledo e Maciel Filho para a taxa de reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo.

5.2 Método de Levenberg-Marquardt

Para a otimização do reator foi utilizada sub-rotina DBCLSF presente na biblioteca IMSL[®] e que utiliza o algoritmo de Levenberg-Marquardt, um método iterativo que minimiza a soma dos quadrados de m funções em n variáveis, exigindo a avaliação ou a aproximação da matriz Jacobiana em cada iteração. Os gradientes das m funções em n variáveis são aproximadas pelo método de diferenças finitas, exigindo n avaliações do conjunto de funções, um em cada uma das n direções, usando um passo fixo.

5.3 Otimização do Reator

Com a necessidade de se encontrar condições operacionais ótimas e a fim de se conseguir baixos custos energéticos foi realizada a otimização do reator com relação às

propriedades do fluido refrigerante. O objetivo principal é encontrar um ρ , Cp e u_R (velocidade do fluido refrigerante) otimizados e a partir daí encontrar um fluido refrigerante ou uma composição de fluidos que se ajuste a essas novas características. No entanto, pelos estudos realizados no Capítulo 4 pode-se observar que a velocidade do fluido refrigerante (u_R) mostrou ter pouca influência sobre o comportamento estacionário do reator para o caso de estudo em questão, porém para outras situações é possível que sua influência seja mais significativa. Como o objetivo é produzir um “*software*” que possa atender diversos tipos de reações e faixas operacionais a variável u_R foi incluída na otimização do fluido refrigerante.

Para realizar a otimização foram estabelecidos valores iniciais para as variáveis a serem otimizadas, neste caso para as seguintes propriedades do fluido refrigerante:

- densidade (ρ);
- calor específico (Cp);
- velocidade do fluido refrigerante (u_r)

Estas variáveis foram consideradas, pois aparecem na definição do coeficiente global de transferência de calor, ou seja, estão intimamente ligadas aos fenômenos de troca térmica e conseqüentemente influenciam no comportamento do reator, assim sendo é possível se conseguir perfis de temperaturas mais baixos, devido a uma troca térmica mais eficiente.

O coeficiente global de transferência de calor (U) é definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{e}{\lambda_t} \frac{A_{leit}}{A_{medl}} + \frac{1}{\alpha_{we}} \frac{A_{leit}}{A_{refr}} \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_{wi}} + \frac{Dt}{8\lambda_{er}} \quad (5.2)$$

$$\alpha_{we} = \frac{Nu_R \lambda_R}{Dc_{eq}} \quad (5.3)$$

$$Nu_R = 0,036(Re_c)^{0,8} (Pr_R)^{0,33} \left(\frac{z x_l}{Dc_{eq}} \right) \quad (5.4)$$

$$Pr_R = \frac{Cp_R \mu_R}{\lambda_R} \quad (5.5)$$

$$Re_c = \frac{4\rho_R u_r Dc_{eq}}{\pi [Dc^2 - (Dt + 2e)^2] \mu_R} \quad (5.6)$$

$$A_{medl} = \frac{(A_{int} - A_{ext})}{\ln\left(\frac{A_{int}}{A_{ext}}\right)} \quad (5.7)$$

$$A_{ext} = \pi(Dt + 2e)L \quad (5.8)$$

$$A_{int} = \pi DtL \quad (5.9)$$

onde:

A_{int}	Área de transferência de calor do lado do leito	m^2
A_{ext}	Área de transferência de calor do lado do refrigerante	m^2
A_{medl}	Área de transferência de calor média logarítmica	
Cp_R	Calor específico do refrigerante	$kcal.kg^{-1}.K^{-1}$
Dc_{eq}	Diâmetro equivalente da carcaça	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
e	Espessura do tubo do reator	m
L	Comprimento do reator	m
Nu_R	Número de Nusselt	
Pr_R	Número de Prandtl	
Re_c	Número de Reynolds do Refrigerante	
U	Coeficiente global de transferência de calor	$kcal.m^{-2}.h^{-1}.K^{-1}$
u_R	Velocidade do fluido refrigerante	m/h
α_{wi}	Coeficiente de filme interno efetivo	$kcal.m^{-2}.h^{-1}.K^{-1}$
α_{wi}	Coeficiente de filme na parede interna	$kcal.m^{-2}.h^{-1}.K^{-1}$
α_{we}	Coeficiente de filme na parede externa	$kcal.m^{-2}.h^{-1}.K^{-1}$
λ_{er}	Condutividade efetiva radial	$kcal.m^{-1}.h^{-1}.K^{-1}$
λ_R	Condutividade térmica do refrigerante	$kcal.m^{-1}.h^{-1}.K^{-1}$
λ_t	Condutividade térmica do material do tubo	$kcal.m^{-1}.h^{-1}.K^{-1}$
ρ_R	Massa específica do refrigerante	$kg.m^{-3}$
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente	$kg.m^{-1}.h^{-1}$

Em seguida foi estabelecida a função objetivo a ser minimizada. Essa função tem por objetivo minimizar as diferenças de temperatura entre a temperatura do ponto quente e

de entrada do reator (ΔT_1) e também entre as temperaturas de entrada e saída do reator (ΔT_2). Assim foi considerada a seguinte função objetivo:

$$f = (\lambda_1 \Delta T_1)^2 + (\lambda_2 \Delta T_2)^2 \quad (5.10)$$

onde:

λ_1, λ_2	Valores escalares (pesos da função objetivo) a serem determinados
ΔT_1	Diferença entre a temperatura do ponto quente e de entrada do reator
ΔT_2	Diferença entre as temperaturas de entrada e saída do reator

Para um melhor entendimento a Figura 5.1 apresenta essas diferenças de temperaturas.

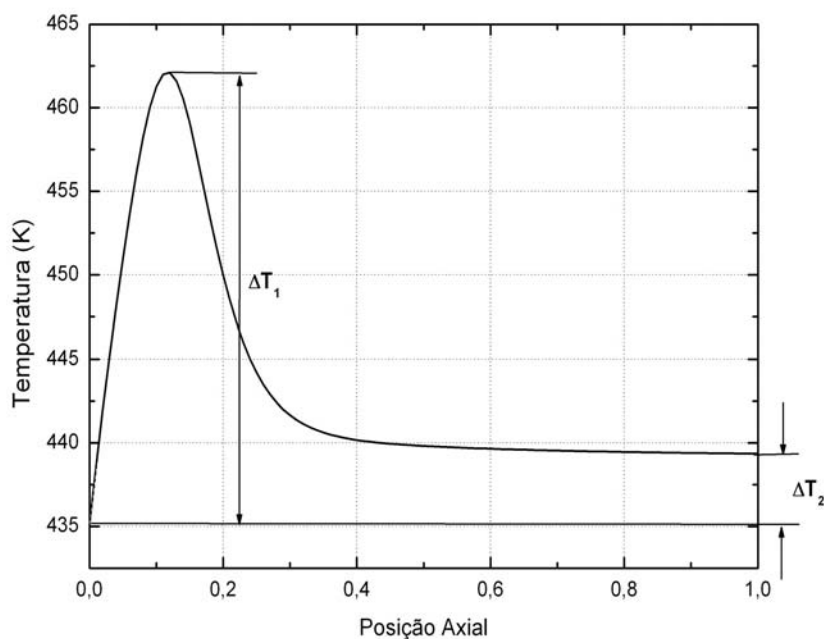


Figura 5.1 Diferenças de temperaturas utilizadas na otimização do reator

Foram fornecidos também os limites inferiores e superiores para cada parâmetro a ser otimizado, ou seja, intervalos que devem ser “percorridos” pelo algoritmo de otimização com o intuito de encontrar um valor ótimo para cada parâmetro desejado. Deste modo foram considerados os seguintes intervalos:

$$\rho_{R\ MIN} \leq \rho_R \leq \rho_{R\ MAX}, \quad Cp_{R\ MIN} \leq Cp_R \leq Cp_{R\ MAX}, \quad u_{R\ MIN} \leq u_R \leq u_{R\ MAX}$$

onde:

$\rho_{R\ MIN}$ e $\rho_{R\ MAX}$	Valores máximos e mínimos para a densidade
$Cp_{R\ MIN}$ e $Cp_{R\ MAX}$	Valores máximos e mínimos para o calor específico
$u_{R\ MIN}$ e $u_{R\ MAX}$	Valores máximos e mínimos para a velocidade do fluido refrigerante

Esses valores são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Estimativas Iniciais dos parâmetros a serem otimizados e seus limites inferiores e superiores

Parâmetro	Estimativa Inicial	Limite Inferior	Limite Superior
ρ (kg.m ⁻³)	945,20	350	4500
Cp (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	0,65926	0,3	5
u_r (m.h ⁻¹)	72	30	250

A otimização foi realizada para as quatro configurações de refrigeração propostas. Todas estas configurações apresentaram uma redução nas diferenças de temperaturas ΔT_1 e ΔT_2 , com exceção das configurações Alternativa 1 e contra-corrente, que não tiveram alteração na temperatura de saída do reator. Isso ocorre porque em ambas as configurações a parte final do reator é resfriada pelo fluido refrigerante com uma temperatura de alimentação pré-estabelecida, neste caso igual à temperatura de alimentação do gás (435 K). Logo elas já apresentam uma redução significativa na temperatura de saída do reator quando comparada as configurações co-corrente e Alternativa 2.

É importante destacar que para as condições de operação aqui empregadas não foram observadas diferenças expressivas entre os perfis de temperatura. Pois como já foi dito anteriormente os valores dos parâmetros operacionais e de projeto utilizados já estão bem otimizados, uma vez que já foram empregados em trabalhos passados, como o realizado por Vasco de Toledo (1999), entretanto para outras situações é possível que essas diferenças sejam mais significativas.

Durante a otimização foram utilizados diferentes valores (pesos) para λ_1, λ_2 , visando minimizar ao máximo as diferenças de temperaturas assumidas. A seguir são apresentadas as Figuras referentes à otimização de cada uma das configurações de

refrigeração, juntamente com os valores dos “pesos” utilizados em cada otimização, além dos valores dos parâmetros otimizados encontrados.

Configuração Co-corrente

- Função objetivo com seus respectivos pesos:

$$f = (2 \times \Delta T_1)^2 + (1 \times \Delta T_2)^2$$

- Valores ótimos encontrados:

ρ (kg.m ⁻³)	C_p (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	u_r (m.h ⁻¹)
1909,786155	1,327098	206,478066

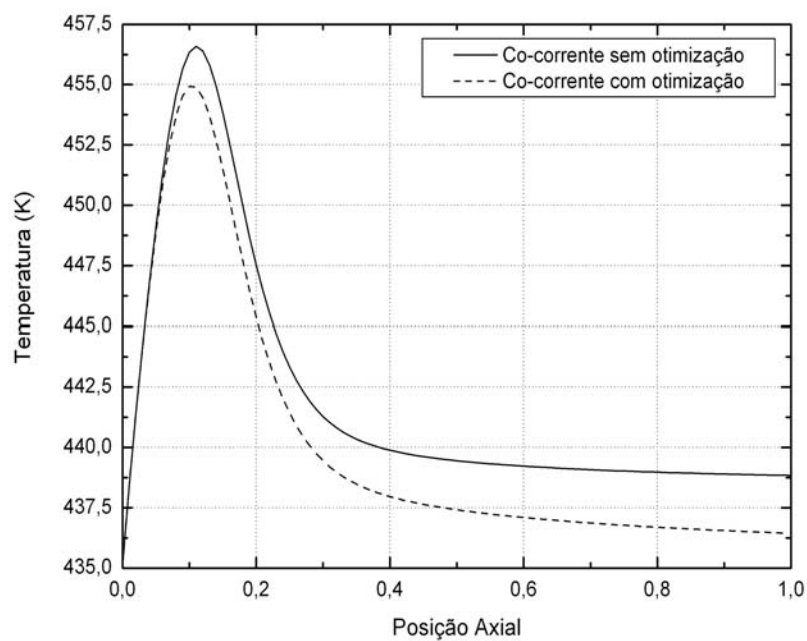


Figura 5.2 Configuração co-corrente otimizada

Configuração Alternativa 1

- Função objetivo com seus respectivos pesos:

$$f = (8 \times \Delta T_1)^2 + (2 \times \Delta T_2)^2$$

- Valores ótimos encontrados:

ρ (kg.m ⁻³)	C_p (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	u_r (m.h ⁻¹)
1824,022916	0,772922	138,822265

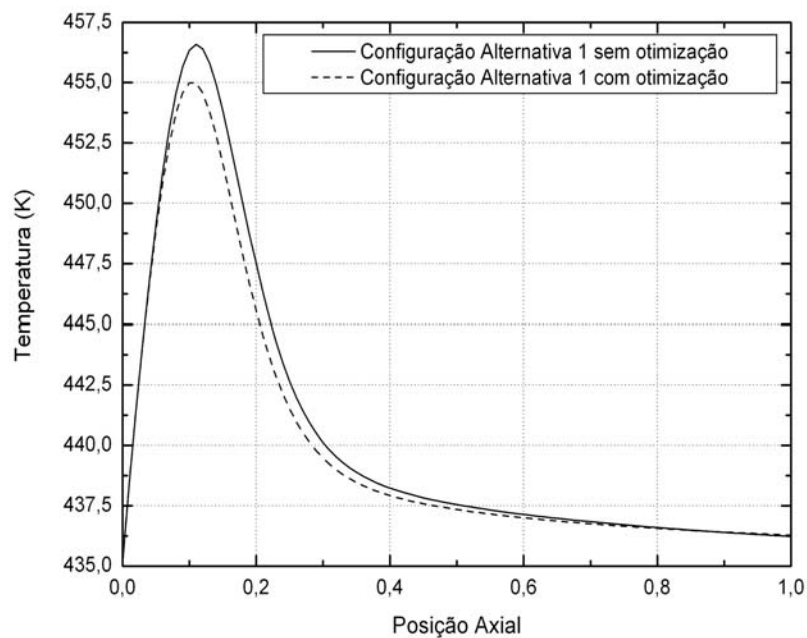


Figura 5.3 Configuração Alternativa 1 otimizada

Configuração Contra-corrente

- Função objetivo com seus respectivos pesos:

$$f = (4 \times \Delta T_1)^2 + (2 \times \Delta T_2)^2$$

- Valores ótimos encontrados:

ρ (kg.m ⁻³)	C_p (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	u_r (m.h ⁻¹)
1726,75116	0,692242	91,321908

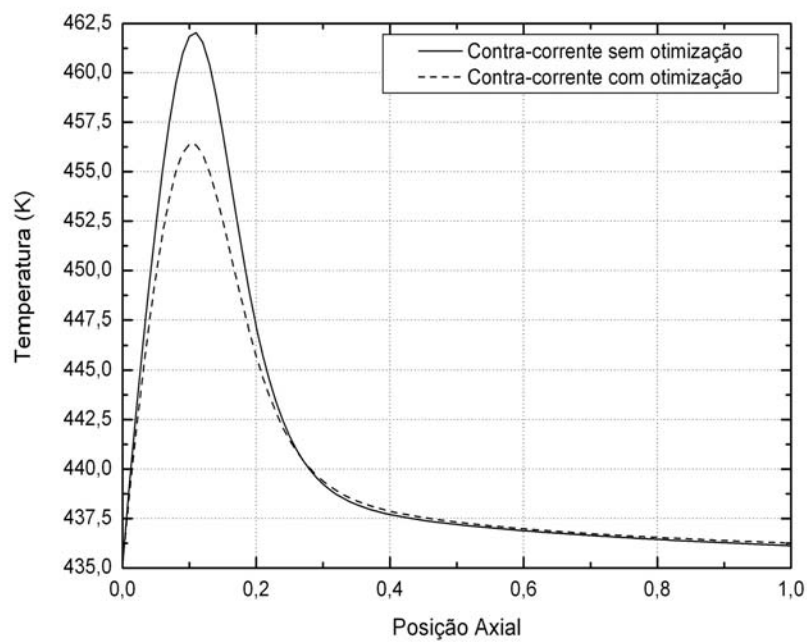


Figura 5.4 Configuração contra-corrente otimizada

Configuração Alternativa 2

- Função objetivo com seus respectivos pesos:

$$f = (8 \times \Delta T_1)^2 + (1 \times \Delta T_2)^2$$

- Valores ótimos encontrados:

ρ (kg.m ⁻³)	C_p (kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	u_r (m.h ⁻¹)
2758,952422	1,05639	145,34342

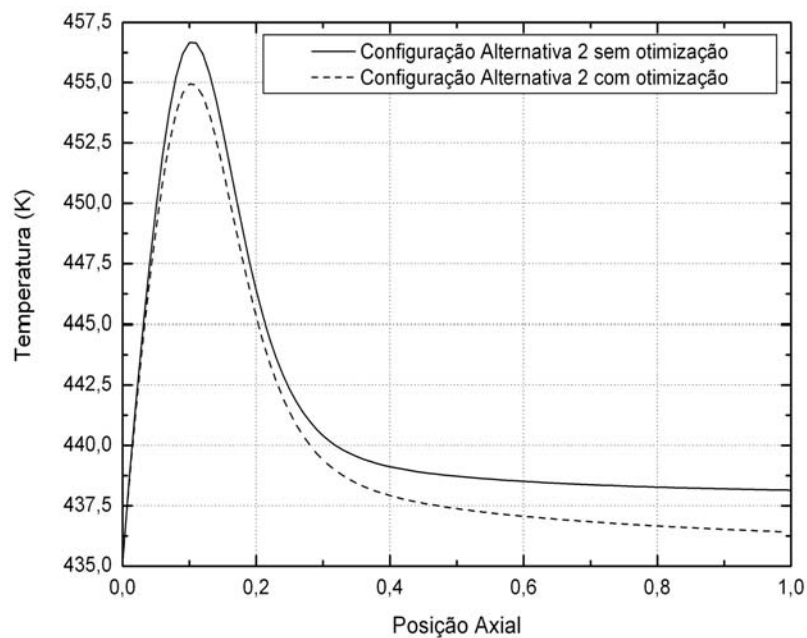


Figura 5.5 Configuração Alternativa 2 otimizada

5.4 Conclusões

As propriedades do fluido refrigerante, densidade (ρ), calor específico (C_p) e sua velocidade (u_r), encontradas através da otimização podem ser empregadas para determinar as especificações de um fluido refrigerante ou uma composição de fluidos que poderá ser utilizada no sistema com o propósito de minimizar os custos energéticos.

A idéia principal deste capítulo foi mostrar que é possível ter uma maior flexibilidade operacional quando são consideradas configurações Alternativas de refrigeração, e que em conjunto com alguma técnica de otimização, neste caso o método de Levenberg-Marquardt, é possível melhorar ainda mais a refrigeração do reator, ou seja, pode-se chegar a valores menores para a temperatura do ponto quente e também para a temperatura de saída do reator, e com isso diversas estratégias de operação podem ser obtidas, minimizando assim os custos energéticos.

Na sequência, no Capítulo 6, é apresentado o estudo dinâmico do reator, analisando o efeito das configurações co-corrente e contra-corrente no perfil térmico do mesmo.

Capítulo 6

Simulação em Regime Transiente

6.1 Introdução

Neste capítulo será realizado o estudo do comportamento dinâmico do reator catalítico de leito fixo utilizando os modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo bidimensionais, conforme mencionado no Capítulo 4. O objetivo deste capítulo é avaliar o comportamento dinâmico e o desempenho do reator frente à utilização das configurações de refrigeração em co-corrente e contra-corrente, com a finalidade de estudar o deslocamento temporal do ponto quente do reator e o fenômeno da resposta inversa, permitindo comparar o desempenho dos modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo em prever o comportamento dinâmico do reator.

6.2 Modelos Heterogêneo e Pseudo-Homogêneo

A simulação dinâmica de reatores químicos tem se expandido muito nos últimos anos. Estas simulações têm servido para vários propósitos: projeto de reatores, estratégias de “*start-up*” e “*shutdown*” do reator, determinação de condições operacionais otimizadas e de risco para operação do reator, estudos de controle e otimização, etc. Para os três primeiros propósitos, deve-se usar modelos detalhados, muitas vezes heterogêneos, a fim de se obter resultados precisos do reator tanto qualitativamente como quantitativamente, Martinez et al. (1985) e Pellegrini et al. (1989). Isto é, a precisão computacional deve ser mais enfatizada do que a velocidade computacional nestes casos. Para estudos de controle e otimização é viável ter-se modelos que possam ser resolvidos de maneira mais rápida e

fácil, que gerem respostas qualitativamente concordantes com o processo e que possam ser resolvidos em computadores de pequeno porte, Pirkle et al. (1987). Para isso é costume se utilizar modelos reduzidos (técnicas de redução) ou modelos pseudo-homogêneos, que apresentam uma resolução numérica mais rápida e fácil quando comparada aos modelos heterogêneos rigorosos. Para maiores detalhes sobre técnicas de redução consultar Vasco de Toledo (1999) e Vasco de Toledo et al (2002).

O modelo heterogêneo proposto neste capítulo consiste de equações de balanço de massa e energia para a partícula de catalisador bem como para a fase gasosa, incluindo a resistência existente na transferência de calor e massa na interface gás-sólido e a resistência intrapartícula de catalisador, além das equações da continuidade e do fluido refrigerante conforme apresentado no Capítulo 4.

Já o modelo pseudo-homogêneo modificado utilizado incorpora de forma implícita a presença do sólido no seu equacionamento, o que permite superar as dificuldades de representar satisfatoriamente o comportamento dinâmico do reator catalítico de leito fixo quando se utiliza o modelo pseudo-homogêneo clássico. Os modelos pseudo-homogêneos modificados além de reproduzirem o comportamento dinâmico do reator, inclusive o fenômeno de resposta inversa, permitem uma análise rápida e confiável do desempenho do reator. Para este capítulo foi utilizado também o modelo pseudo-homogêneo modificado de Toledo e Maciel Filho (1999) apresentado no Capítulo 4, o qual incorpora as capacidades térmicas do fluido e do sólido, $(\rho Cp)_f$ e $(\rho Cp)_s$ respectivamente.

6.3 Simulação dos Modelos

A seguir é apresentada uma figura representando a malha de pontos gerados pelo método da colocação ortogonal quando aplicada a um modelo bidimensional. Esta figura tem por objetivo facilitar a compreensão dos resultados mostrados a seguir pela simulação do reator. Os modelos bidimensionais foram simulados utilizando 5 pontos de colocação radiais e 7 pontos de colocação axiais, mais detalhes consultar Vasco de Toledo (1999) e Vasco de Toledo et al. (2002). Portanto, o entendimento da Figura 6.1 é fundamental para a compreensão das figuras apresentadas a seguir.

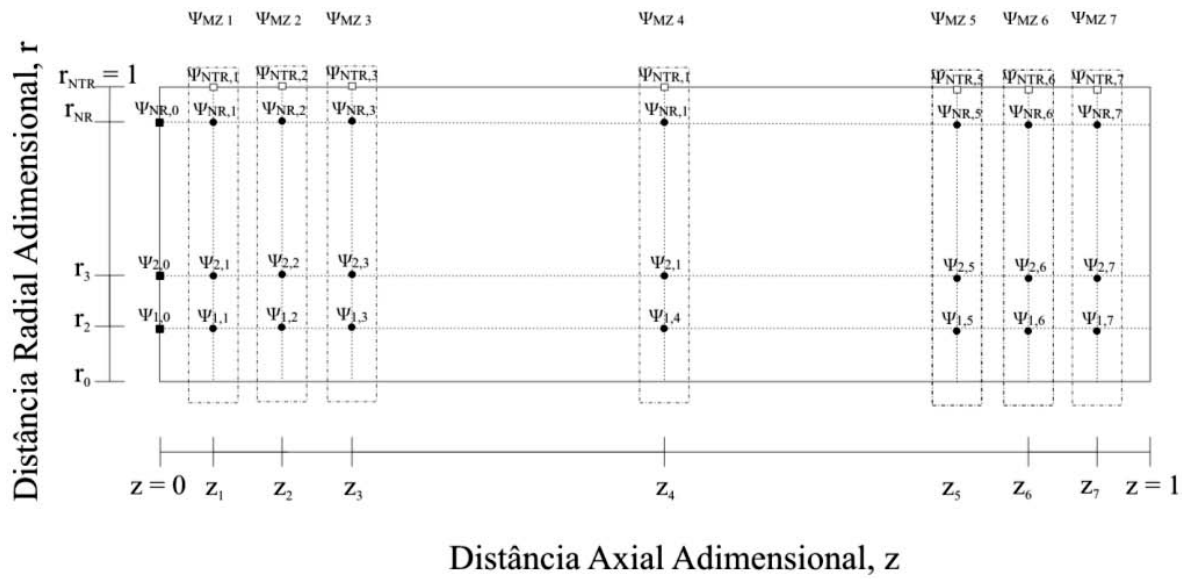


Figura 6.1 Malha de Pontos Gerados pela Colocação Ortogonal Dupla

Na Figura 6.1 os z_i ($i = 1, 2, \dots, 7$), equivalem às posições axiais adimensionais do reator apresentadas na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Posições axiais adimensionais do reator geradas pelo método da Colocação Ortogonal

z_1	z_2	z_3	z_4	z_5	z_6	z_7
0,025	0,13	0,30	0,5	0,703	0,871	0,975

Ao longo deste capítulo serão apresentadas figuras referentes à temperatura para o primeiro, segundo e terceiro pontos de colocação axial. A escolha destes pontos se dá devido ao fato deles se mostrarem mais sensíveis às perturbações nas variáveis operacionais do reator, influenciando, portanto, profundamente o deslocamento e a magnitude do ponto quente, e o conhecimento e observação do fenômeno da resposta inversa. Indicando assim a necessidade de um maior conhecimento dessa região a fim de se assegurar um melhor desempenho do reator.

Dando sequência ao trabalho foi realizada a comparação dos modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo através da simulação dinâmica do reator com uma perturbação de grau 5% na variável T_{fo} para as configurações de refrigeração co e contra-corrente. As

Figuras 6.2 a 6.9 mostram que ambos os modelos apresentam comportamento qualitativamente similar, porém quantitativamente diferentes. Assim, a escolha do modelo a ser utilizado para representar o comportamento dinâmico do reator pode levar a diferentes previsões. Portanto, para estudos onde a precisão dos valores das variáveis é desejada e o tempo de solução do modelo não é proibitivo, deve-se utilizar o modelo heterogêneo, pois caso contrário pode-se chegar a resultados imprecisos, comprometendo desta forma o projeto do reator. Logo se optou por utilizar o modelo heterogêneo para as demais figuras do presente trabalho onde o tempo de solução do modelo não era proibitivo, uma vez que o objetivo é analisar o deslocamento temporal do ponto quente utilizando as configurações de refrigeração co-corrente e contra-corrente.

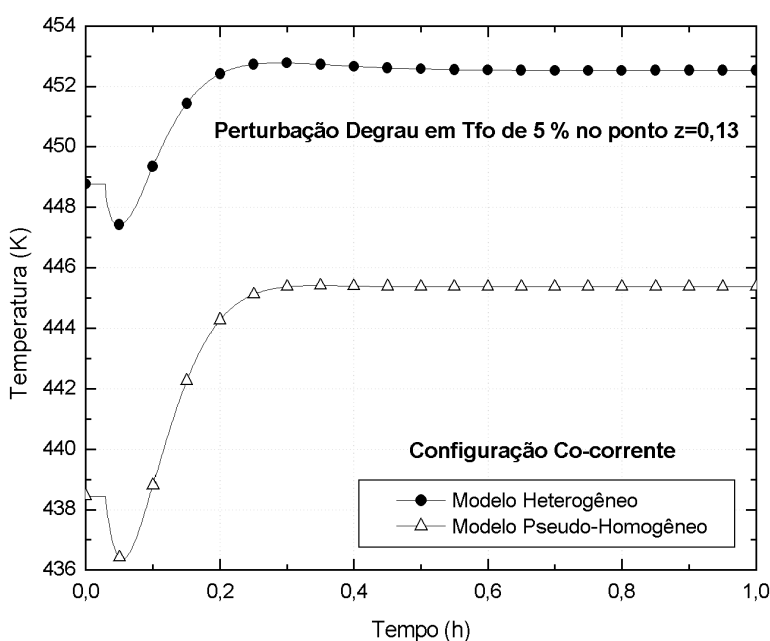


Figura 6.2 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degráu 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Co-corrente)

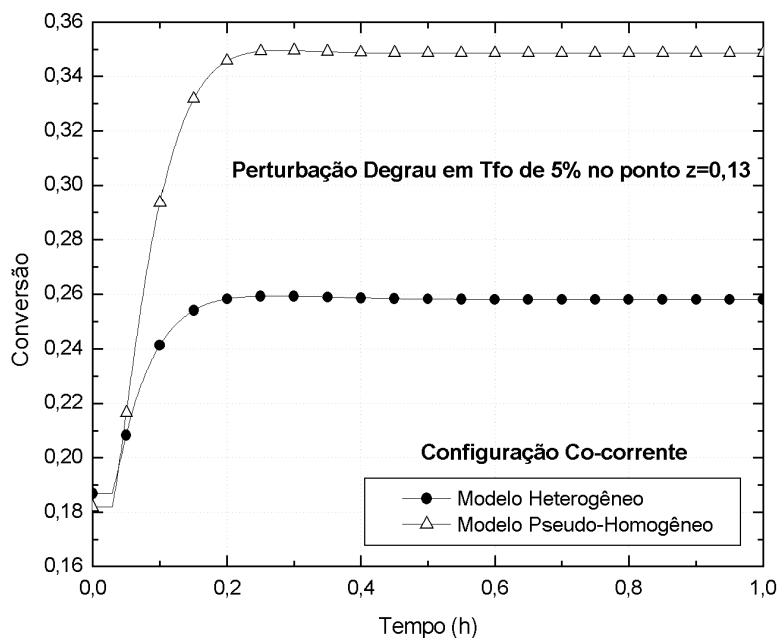


Figura 6.3 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Co-corrente)

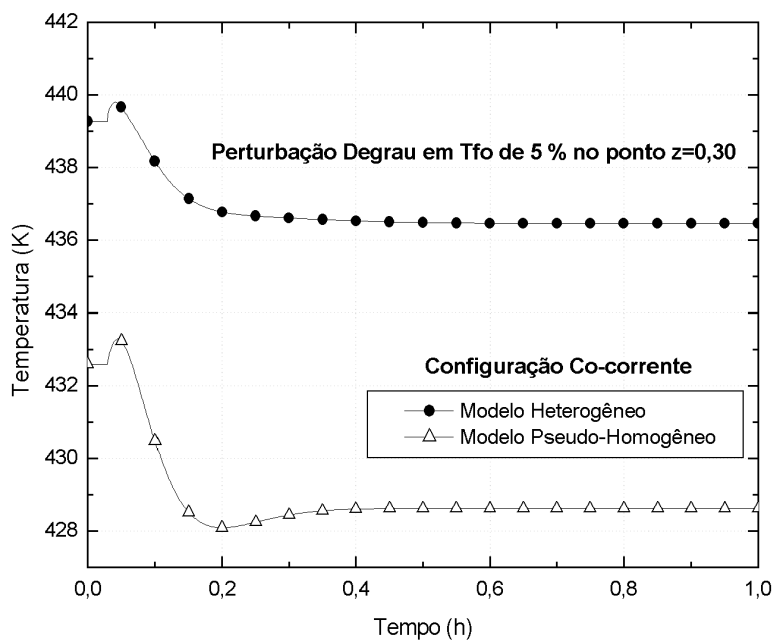


Figura 6.4 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Co-corrente)

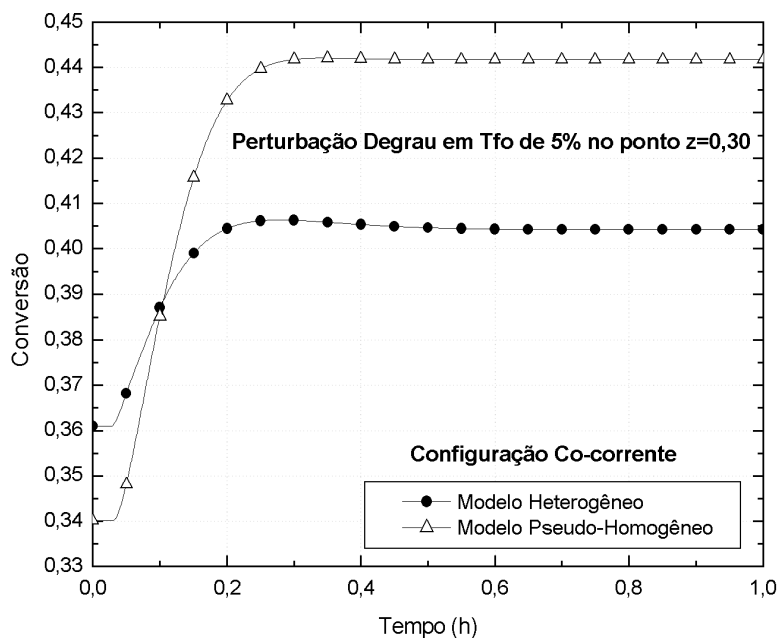


Figura 6.5 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Co-corrente)

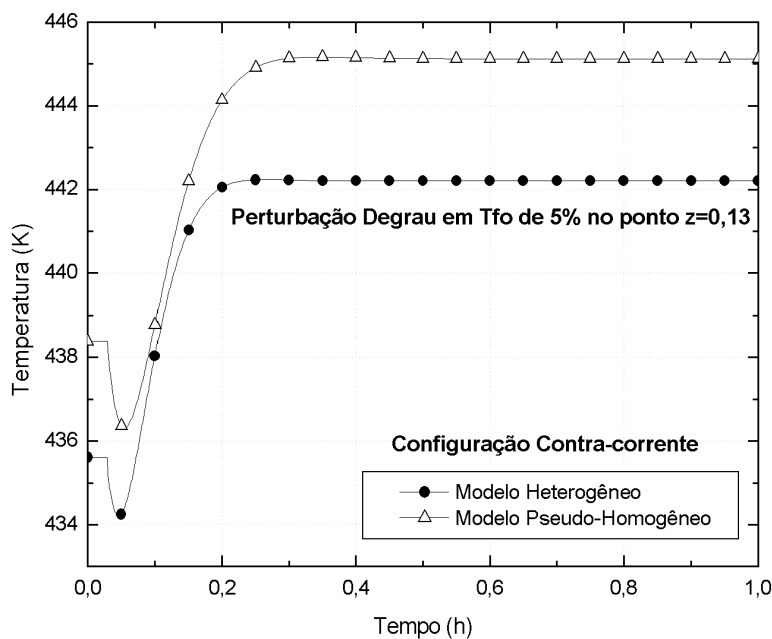


Figura 6.6 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Contra-corrente)

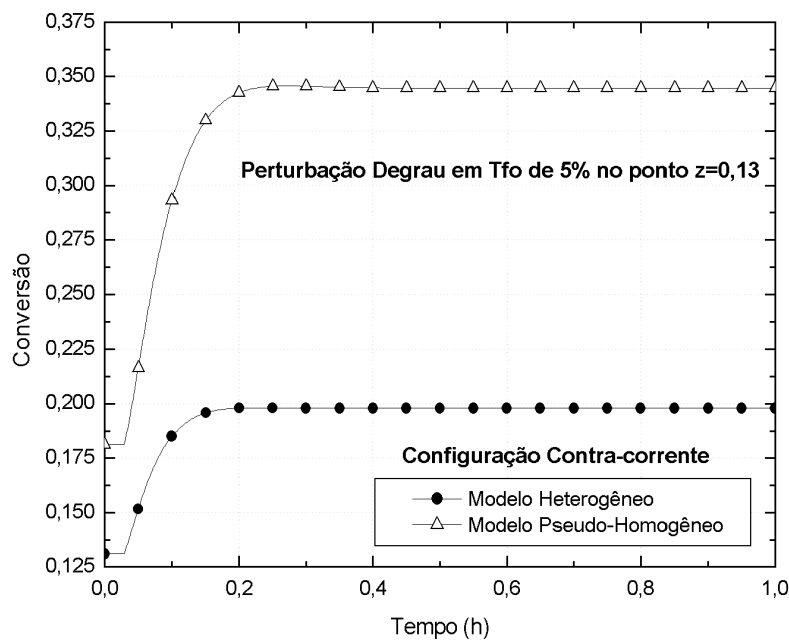


Figura 6.7 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$ (Configuração Contra-corrente)

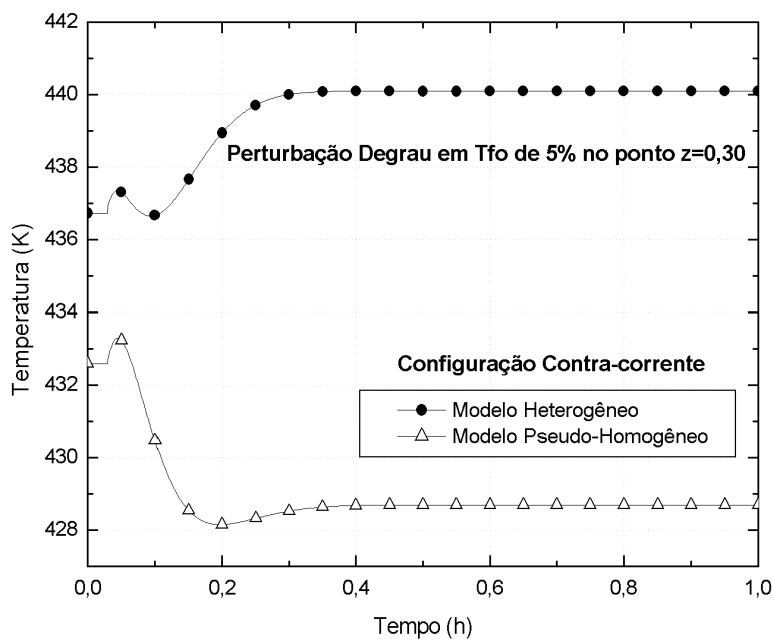


Figura 6.8 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Temperatura do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Contra-corrente)

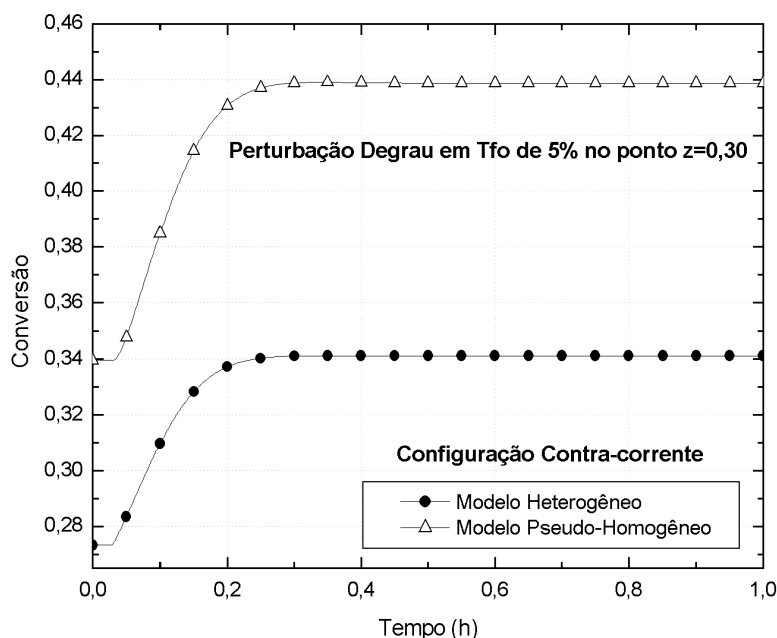


Figura 6.9 Comparação entre os Modelos Pseudo-Homogêneo e Heterogêneo com resposta da Conversão do reator frente uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$ (Configuração Contra-corrente)

A seguir foram realizadas variações degrau em algumas variáveis de entrada e também a análise do comportamento dinâmico das variáveis dependentes, no caso temperatura e conversão do reator, a fim de se determinar o efeito e a sensibilidade destas variáveis dependentes frente às variações impostas utilizando o modelo heterogêneo do reator.

Esta análise possibilitou a identificação do fenômeno da resposta inversa, o qual ocorre principalmente devido à diferença das capacidades térmicas do sólido e do fluido reagente no reator catalítico de leito fixo. Este é um fenômeno físico observado na prática, onde o nome resposta inversa se deve ao fato de que ao se introduzir uma perturbação numa variável de entrada do reator, o comportamento dinâmico da variável dependente analisada inicialmente é contrário do esperado, no entanto, na sequência da análise o comportamento dinâmico muda e volta a ter a trajetória esperada. Para mais detalhes sobre o fenômeno da resposta inversa, consultar McGreavy e Maciel Filho (1989), Maciel Filho (1989) e Vasco de Toledo (1999).

Para o presente sistema estudado, as variáveis de entrada escolhidas a serem perturbadas foram as seguintes:

- T_{fo} = temperatura de alimentação dos reagentes, K;
- T_{ro} = temperatura de alimentação do fluido refrigerante, K.

A solução numérica dos modelos foi obtida utilizando o método das linhas, onde a colocação ortogonal dupla mostrou ser um procedimento eficiente para a discretização espacial, tanto na direção radial quanto na axial, em conjunto com o algoritmo LSODAR para a integração com o tempo. Para a solução numérica foram utilizados 5 pontos de colocação na direção radial (fluido e partícula) e 7 pontos de colocação na direção axial.

Efeito de T_{fo}

Pode-se observar pelas Figuras de 6.10 a 6.17 o comportamento dinâmico do sistema frente a perturbações degrau positiva e negativa em T_{fo} . Das figuras conclui-se que o sistema apresenta um comportamento não linear, inclusive o fenômeno da resposta inversa, mostrando a alta complexidade dinâmica deste sistema frente a perturbações em T_{fo} . Observa-se ainda a diferença no comportamento dinâmico do reator conforme a configuração do fluido refrigerante utilizado, mostrando a importância do efeito térmico do fluido refrigerante no sistema estudado.

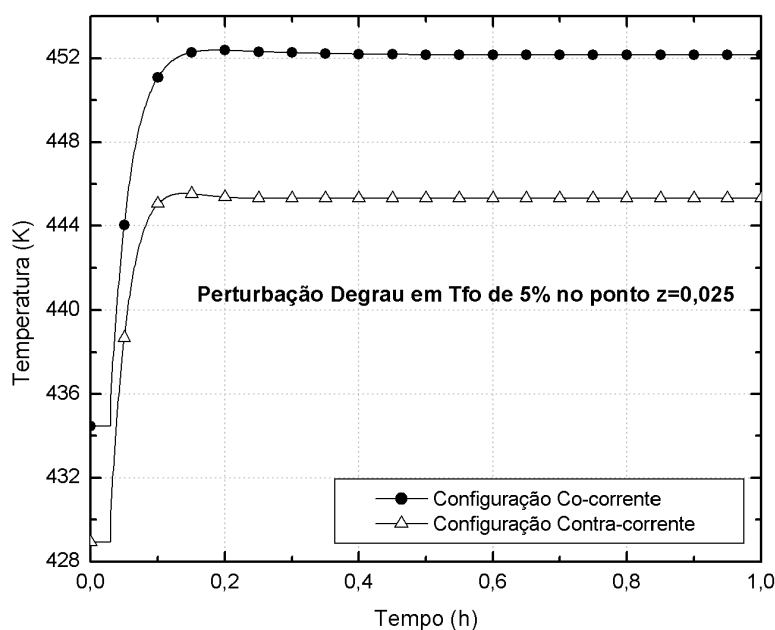


Figura 6.10 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$

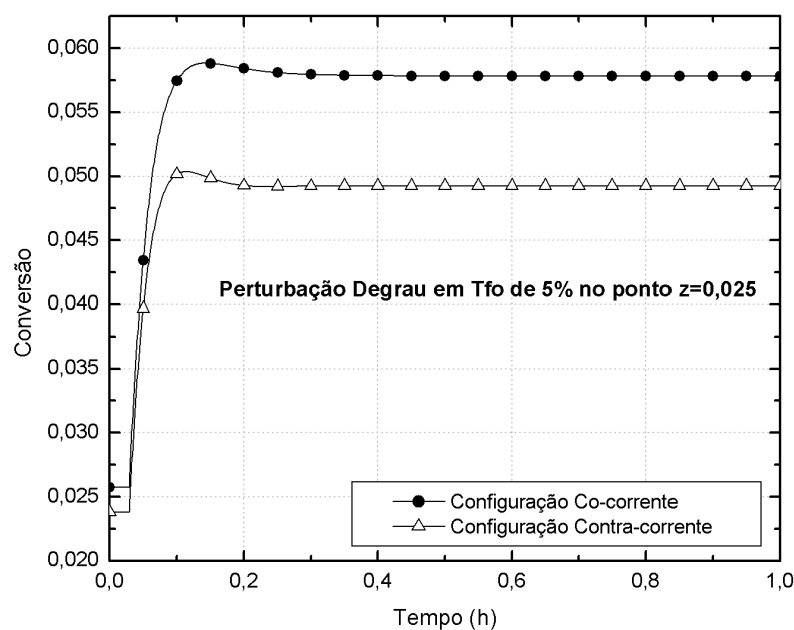


Figura 6.11 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degráu 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$

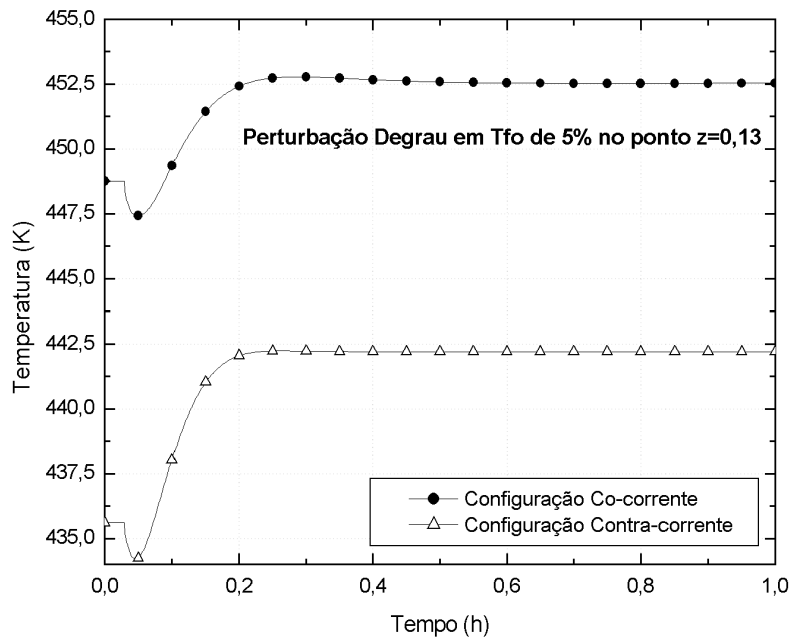


Figura 6.12 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$

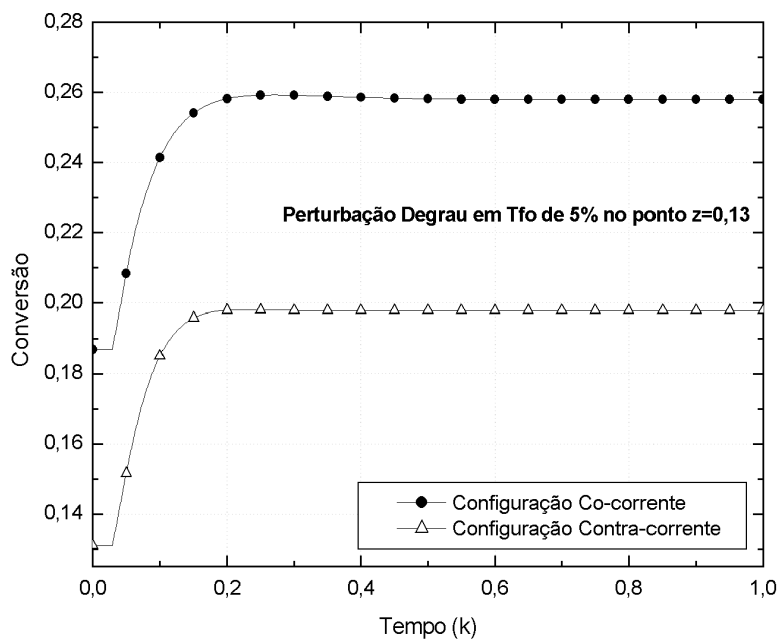


Figura 6.13 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degráu 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$

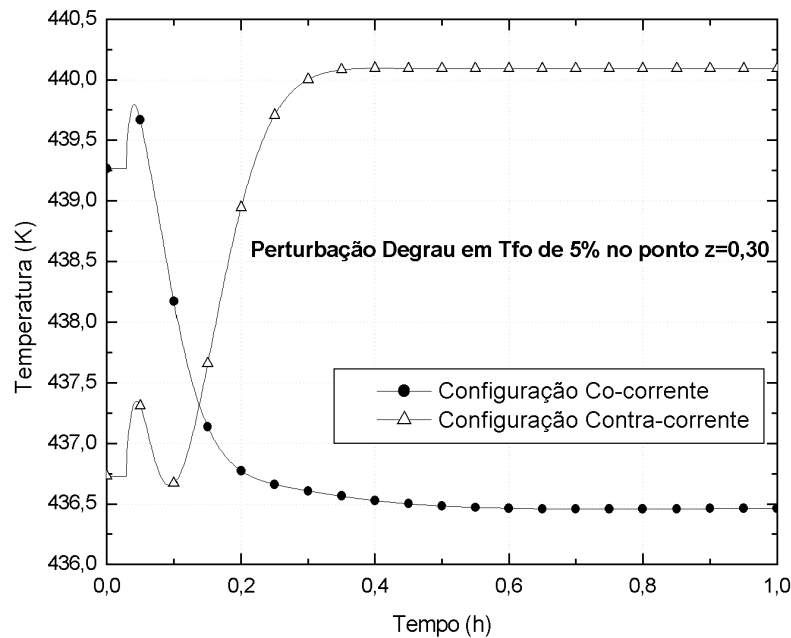


Figura 6.14 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$

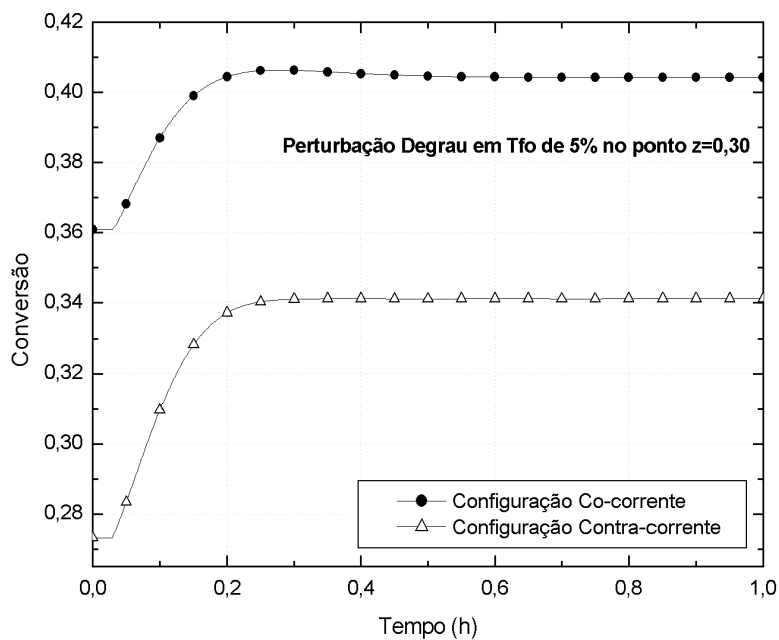


Figura 6.15 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$

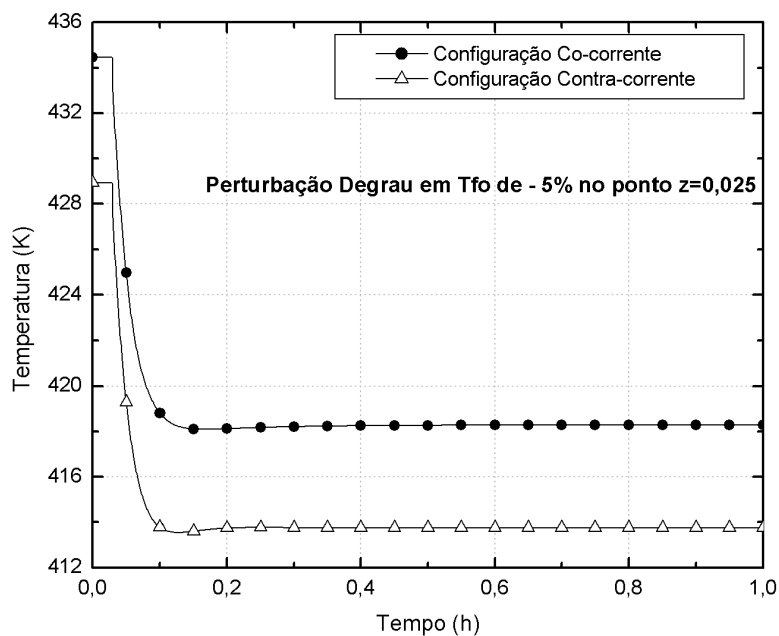


Figura 6.16 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$

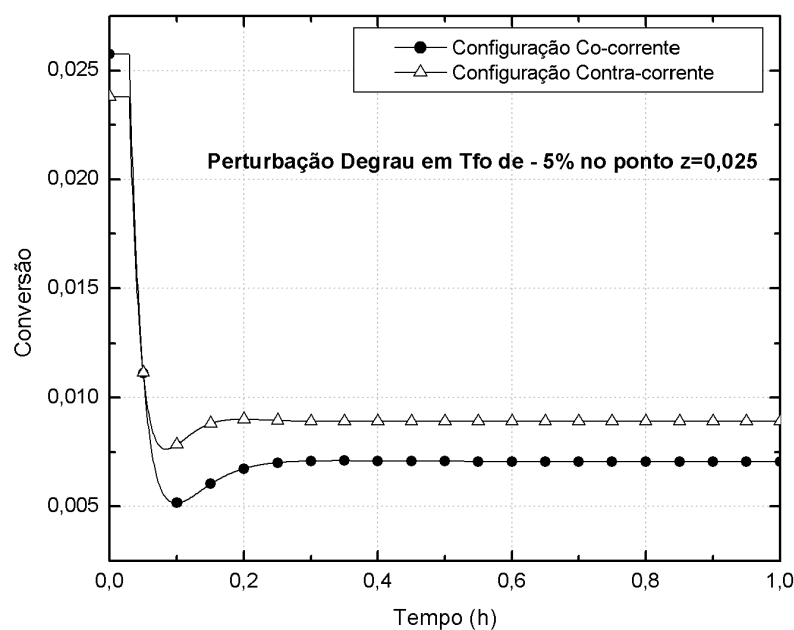


Figura 6.17 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,025$

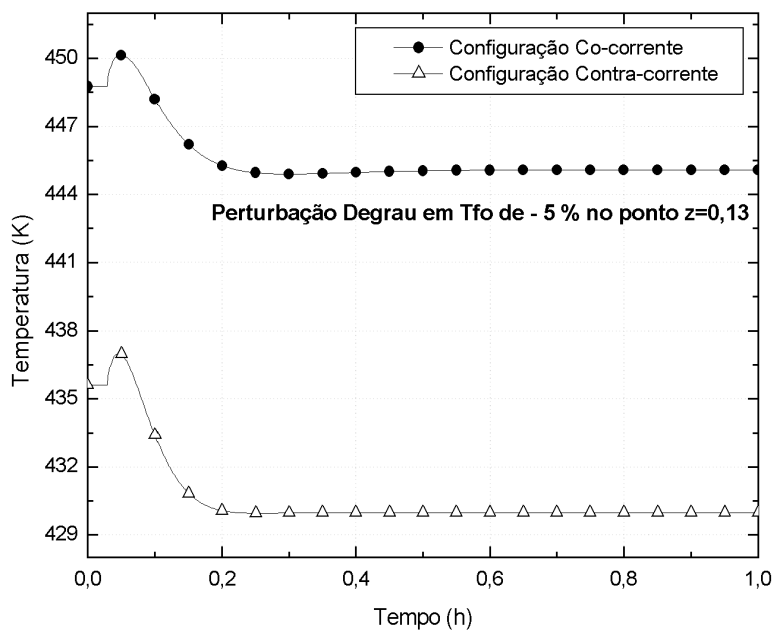


Figura 6.18 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$

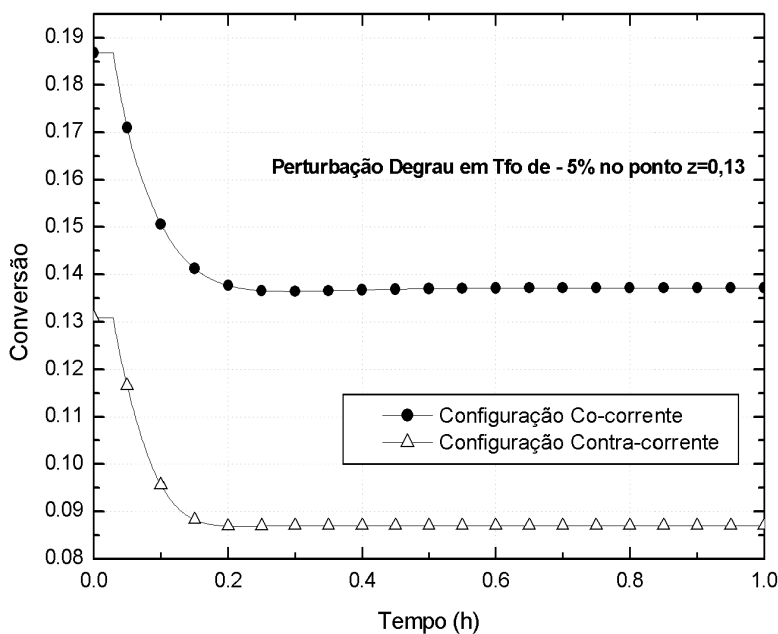


Figura 6.19 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,13$

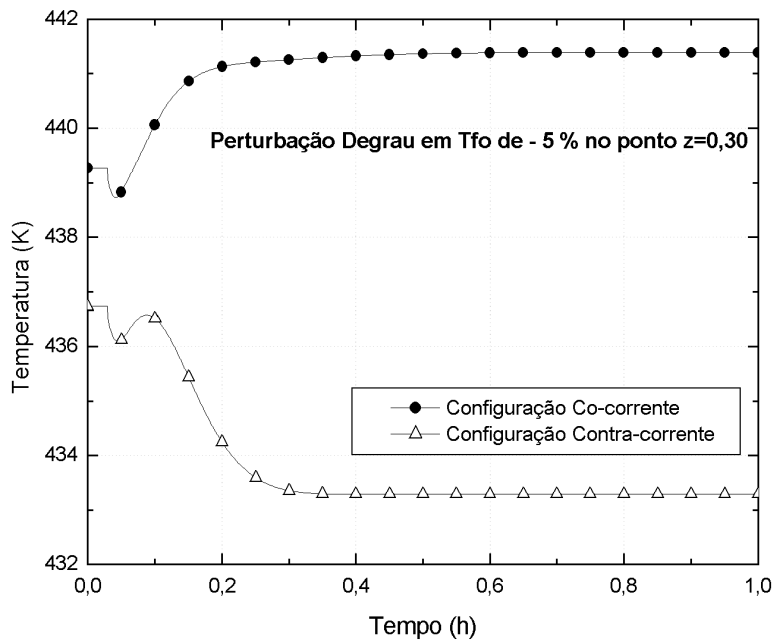


Figura 6.20 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$

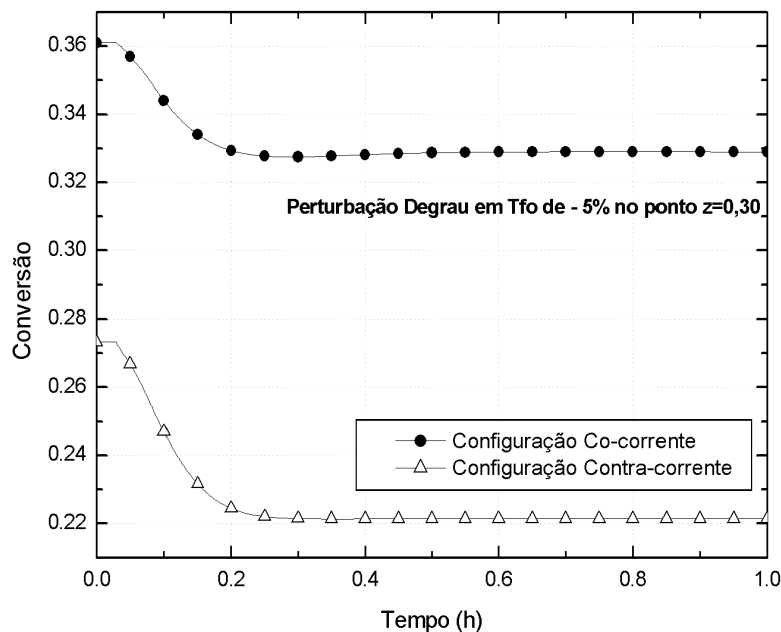


Figura 6.21 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau - 5% em T_{fo} no ponto $z = 0,30$

Efeito de T_{ro}

Pelas Figuras de 6.18 a 6.25 pode-se notar uma maior sensibilidade do sistema frente a T_{ro} do que com relação a T_{fo} , nas faixas de operação escolhidas, devido ao fato do fluido refrigerante atuar em toda a extensão do reator. Além da influência distinta do tipo de configuração do fluido refrigerante utilizado, como esperado.

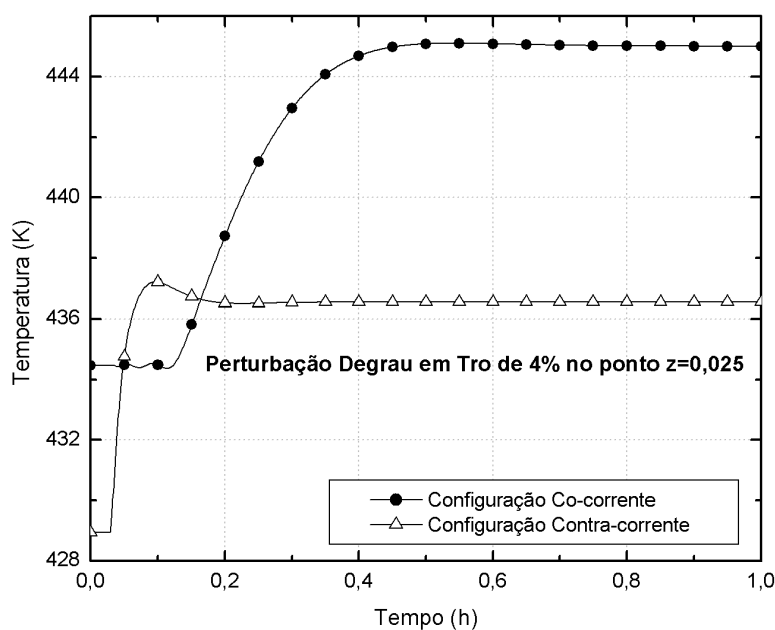


Figura 6.22 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu 4% em Tro no ponto $z = 0,025$

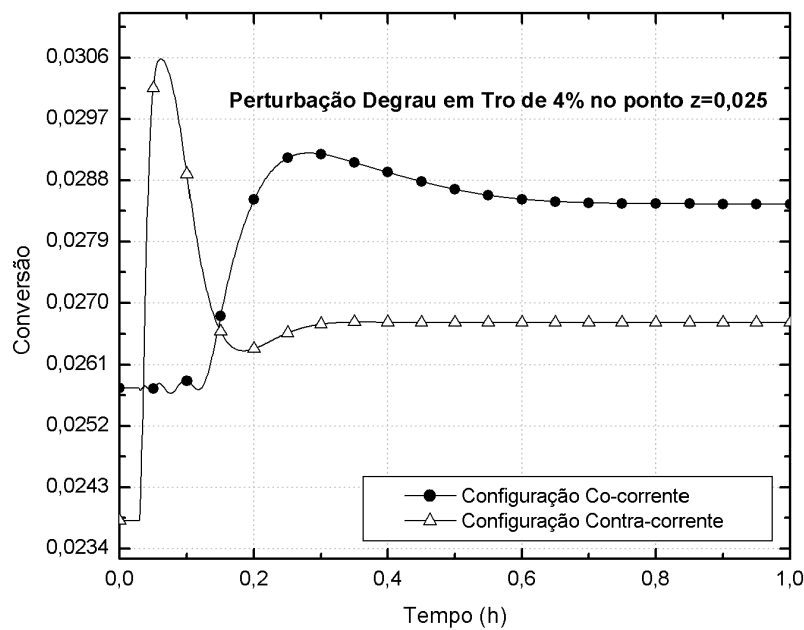


Figura 6.23 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degráu 4% em Tro no ponto $z = 0,025$

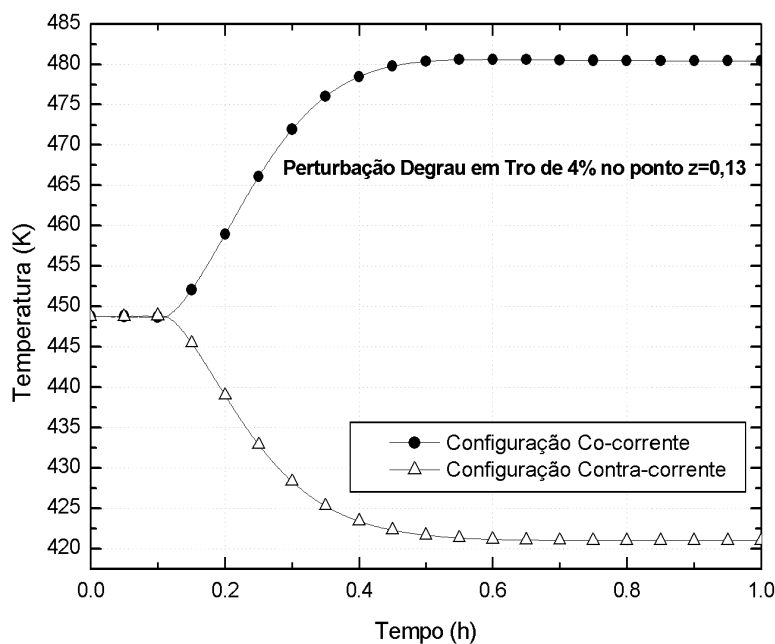


Figura 6.24 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu 4% em Tro no ponto $z = 0,13$

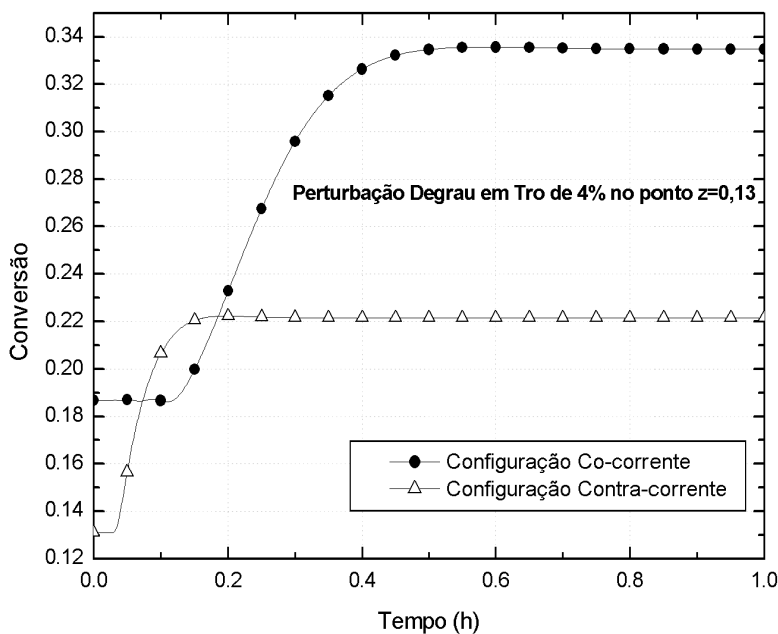


Figura 6.25 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degráu 4% em Tro no ponto $z = 0,13$

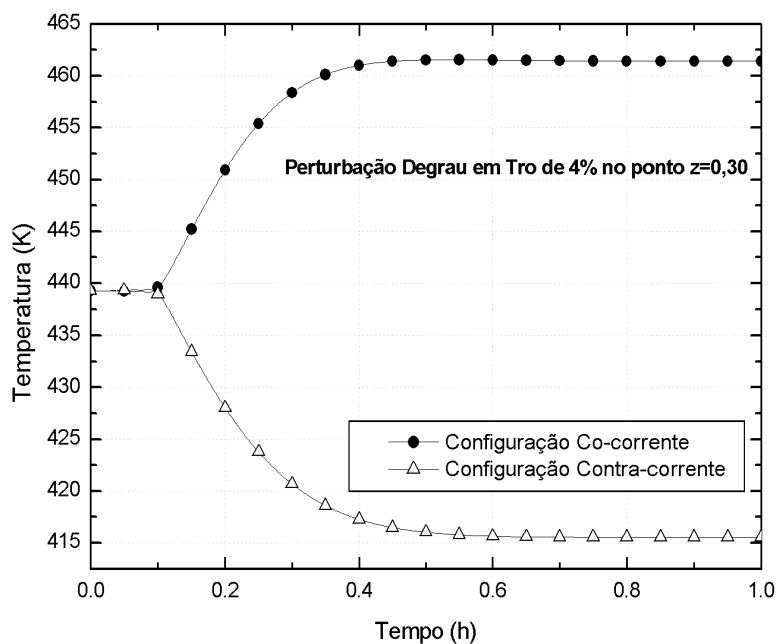


Figura 6.26 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degrau 4% em Tro no ponto $z = 0,30$

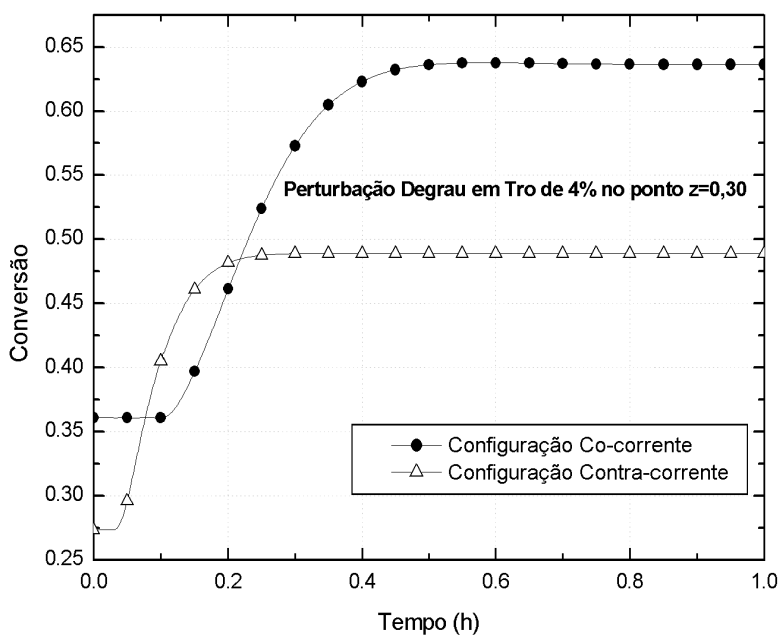


Figura 6.27 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degrau 4% em Tro no ponto $z = 0,30$

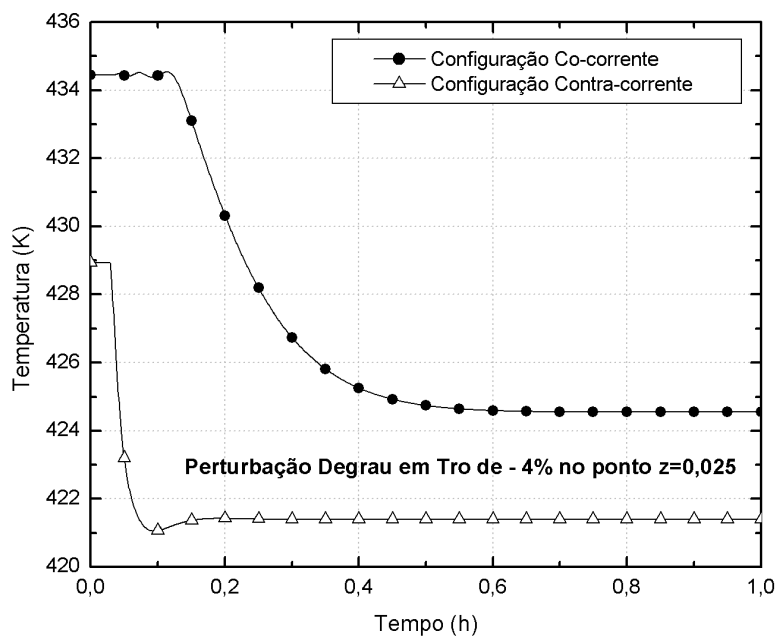


Figura 6.28 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu - 4% em Tro no ponto $z = 0,025$

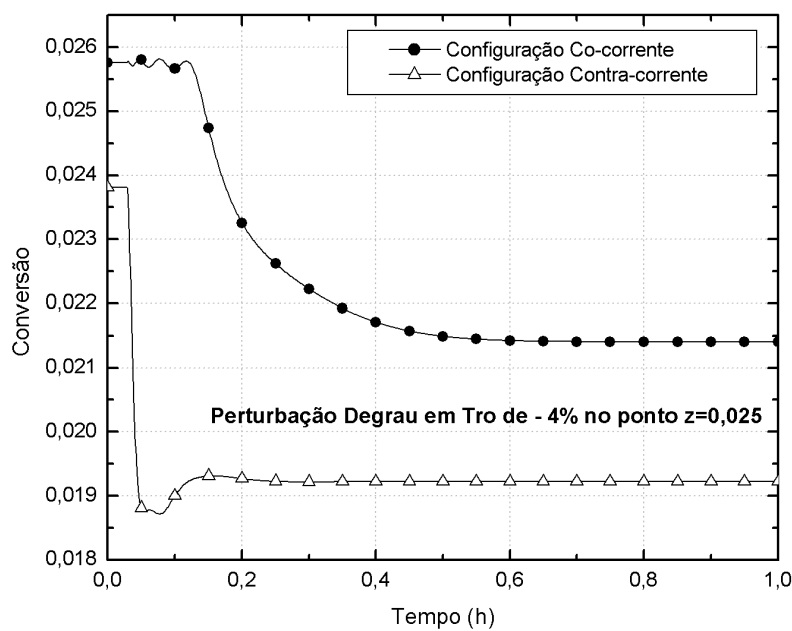


Figura 6.29 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degráu - 4% em Tro no ponto $z = 0,025$

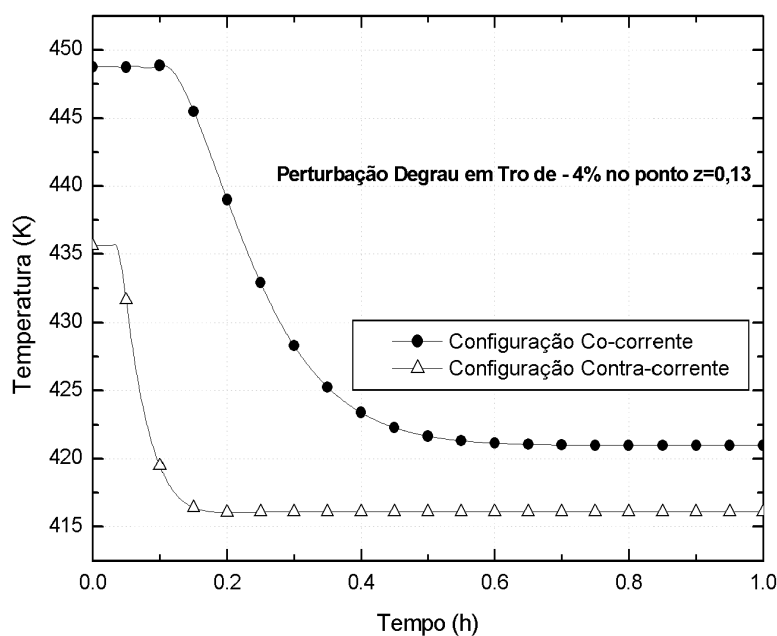


Figura 6.30 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu - 4% em Tro no ponto $z = 0,13$

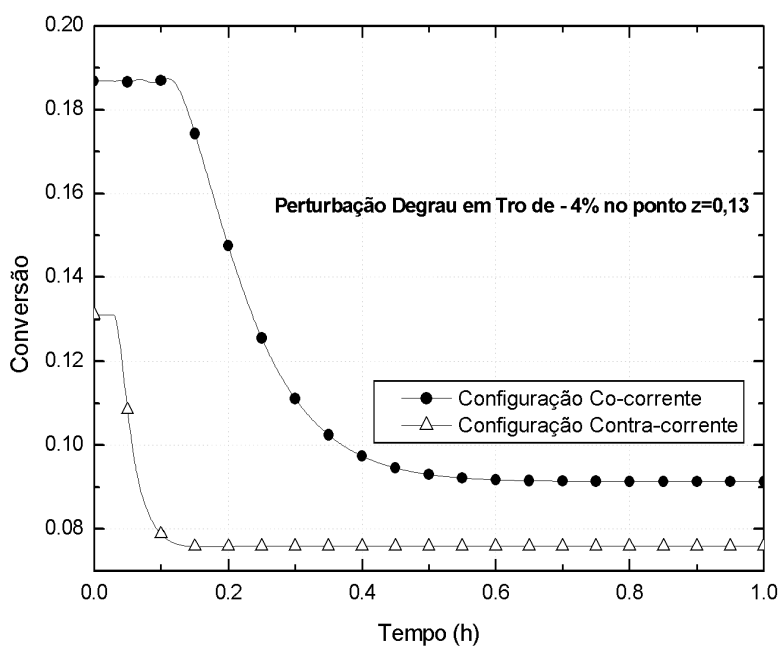


Figura 6.31 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degráu - 4% em Tro no ponto $z = 0,13$

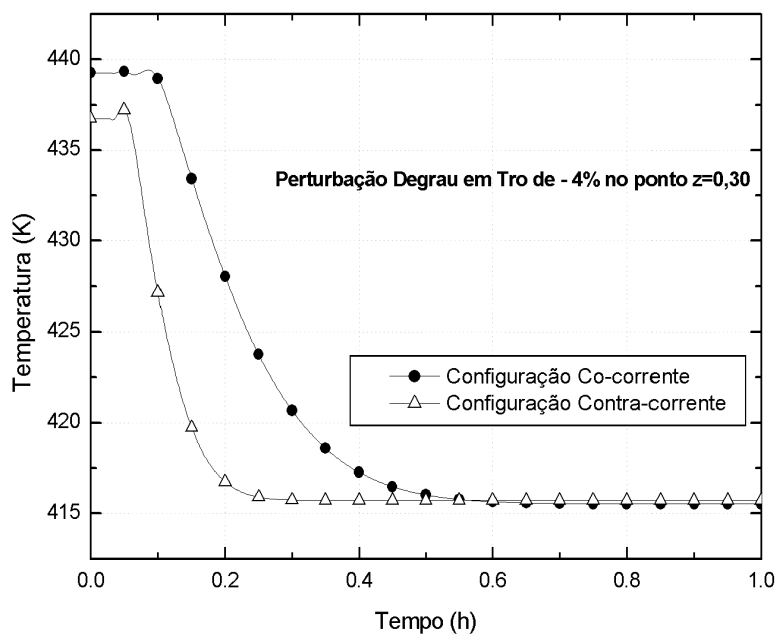


Figura 6.32 Resposta da Temperatura do reator para uma Perturbação Degráu - 4% em Tro no ponto $z = 0,30$

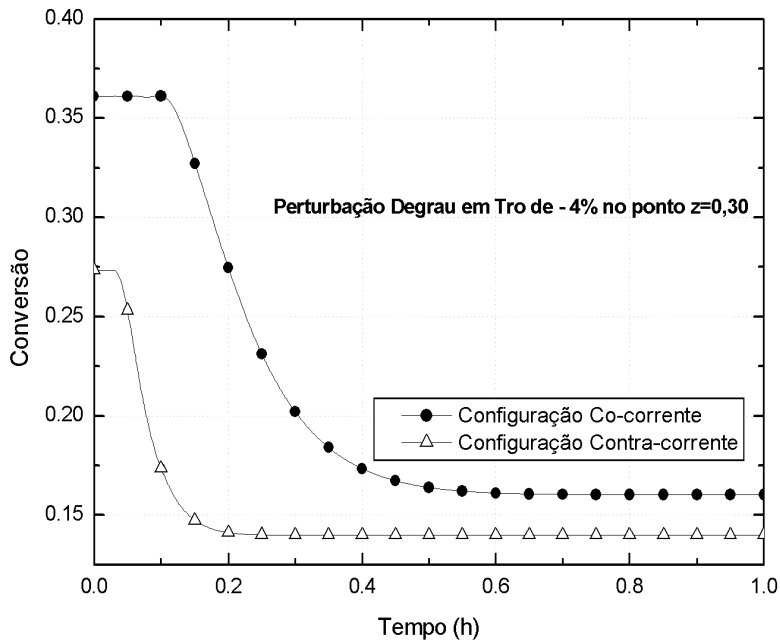


Figura 6.33 Resposta da Conversão do reator para uma Perturbação Degráu - 4% em Tro no ponto $z = 0,30$

6.4 Conclusões

Neste capítulo apresentou-se o comportamento dinâmico do reator utilizando os modelos pseudo-homogêneo modificado e heterogêneo frente a diversas perturbações degrau para as configurações de refrigeração em co-corrente e contra-corrente. Dos resultados obtidos é possível concluir que ambos os modelos mostraram-se capazes de reproduzir qualitativamente as principais características do comportamento dinâmico dos reatores catalíticos de leito fixo encontradas na literatura e na prática, além de mostrar a forte influência do tipo de configuração de refrigeração no comportamento dinâmico do reator. No entanto, conforme o modelo utilizado, diferenças podem eventualmente ocorrer, assim para estudos onde a precisão dos valores das variáveis é desejada e o tempo de solução do modelo não é proibitivo, deve se utilizar o modelo heterogêneo, pois este mostrou ser mais preciso.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

Neste trabalho foi analisado o comportamento de um reator catalítico de leito fixo através de sua modelagem matemática e posterior simulação estacionária e dinâmica para diferentes configurações de refrigeração, além da otimização das propriedades do fluido refrigerante, com o intuito de verificar o efeito das condições do mesmo e de seu projeto mecânico nos perfis de temperatura do reator. Para tal foi utilizado a reação de oxidação catalítica do Etanol a Acetaldeído tanto sobre catalisador de Fe-Mo quanto de Cobre Oxidado. Para tanto foi desenvolvido um “*software*” escrito em FORTRAN 77 capaz de permitir ao usuário o estudo de diversas configurações de refrigeração e diferentes condições de operação e de projeto, sendo compatível com outras reações industriais, o que torna os procedimentos e a metodologia desenvolvidos de uso geral.

Com o desenvolvimento dos modelos, dos procedimentos de solução, implementação computacional e extensiva análise realizada nos capítulos apresentados nesta dissertação de mestrado, as seguintes conclusões gerais podem ser extraídas:

A utilização de configurações alternativas de refrigeração aumenta a flexibilidade operacional e possibilita um controle mais efetivo da temperatura do reator. Com destaque para a configuração Alternativa 1, que se mostrou mais eficiente dentre as configurações analisadas, pois ela aproveita as vantagens de ambas configurações convencionais (co e contra-corrente), sendo possível manter a temperatura do ponto quente igual à da configuração co-corrente, porém com uma temperatura de saída do reator mais baixa, além

da possível utilização da retro-alimentação de calor no trecho contra-corrente, permitindo um posterior desenvolvimento da reação sem causar instabilidade ao sistema.

A otimização das propriedades do fluido refrigerante, densidade (ρ), calor específico (C_p) e velocidade do fluido refrigerante (u_r), possibilitou melhorar ainda mais a refrigeração do reator, sendo possível chegar a valores menores para a temperatura do ponto quente e também para a temperatura de saída do reator, aumentando assim a possibilidade de exploração de diferentes estratégias de operação, de forma a minimizar ainda mais os custos energéticos.

Com relação à simulação dinâmica do reator foi possível concluir que ambos os modelos estudados, pseudo-homogêneo modificado (Toledo e Maciel Filho, 1999) e heterogêneo (Vasco de Toledo et al., 2002), mostraram-se capazes de reproduzir qualitativamente as principais características do comportamento dinâmico dos reatores catalíticos de leito fixo encontradas na literatura e na prática, inclusive o fenômeno da resposta inversa. Além disso, mostrou a forte influência do tipo de configuração de refrigeração no comportamento dinâmico do reator.

7.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Os modelos matemáticos determinísticos e as técnicas de solução desenvolvidas acopladas com as implementações computacionais permitem a elaboração de um “*software*” que pode ser utilizado para projeto, definição de condições de operacionais, estudos de dinâmica para projeto de controladores, definição de políticas de “*start-up*” e “*shut-down*” e também para treinamento de operadores. Dentro deste contexto é possível o desenvolvimento de um software provido de interfaces gráficas (GUI - “*Graphical User Interface*”) para facilitar sua utilização pelo usuário. Além disso, podem ser incorporados ainda outros modelos para possibilitar sua avaliação pelos usuários.

Outro ponto a ser considerado é a incorporação de módulos para a predição de cinéticas a partir da especificação dos reagentes. Esta abordagem permitirá a análise do comportamento do sistema e estudos de prospecção. Também podem ser incorporados modelos híbridos, com relação aos termos cinéticos, e modelos de ajuste de parâmetros que possibilitarão o uso de dados experimentais/industriais disponíveis, e ainda o desenvolvimento de modelos detalhados para o fluxo do refrigerante e acoplá-los a modelos

internos aos tubos (conforme Maciel Filho, 1989) permitindo o desenvolvimento de modelos com melhores capacidades de predição.

Referências Bibliográficas

ACRIVOS, A., Method of Characteristics Technique. Application to Heat and Mass Transfer Problems, Ind. Eng. Chem. 48, 703, 1956.

AKELLA, L. M., and LEE, H. H., “A Design Approach Based on Phase Plane Analysis: Countercurrent Reactor/Heat Exchanger with Parametric Sensitivity”, AIChE J., 29 (1), 87, 1983.

AMUNDSON, N. R., Mathematical Methods in Chemical Engineering, Matrices and Their Application, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1966.

ARIS, R., Introduction to the Analysis of Chemical Reactors, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1965.

ARIS, R. and AMUNDSON, N. R., Mathematical Methods in Chemical Engineering, Vol. 2, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.

ARIS, R., The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts, Volume I – The Theory of The Steady State, Clarendon Press, Oxford, 1975a.

ARIS, R., The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts, Volume II – Questions of Uniqueness, Stability and Transient Behaviour, Clarendon Press, Oxford, 1975b.

- AZEREDO, M. C. R., Desenvolvimento de um Software para Estudo do Comportamento Dinâmico de Reatores de Leito Fixo, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1996.
- AZEVEDO, S. F., ROMERO-OGAWA, M. A., WARDLE, A. P., Modeling of Tubular Fixed Bed Catalytic Reactors; A Brief Review, Chemical Engineering Research and Design, 68(A6), 483-502, 1990.
- BAIKER, A. and BERGOUGNAN, M., Investigation of a Fixed-Bed Pilot Plant Reactor by Dynamic Experimentation. Part 2. Simulation of Reactor Behaviour, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63, February, 146-154, 1985.
- BISCAIA Jr., E. C., Análise das Características Operacionais de Reatores Multitubulares Catalíticos de Leito Fixo, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1980.
- BISCAIA Jr., E. C., O Método dos Resíduos Ponderados com Aplicações em Simulação de Processos, XV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional – CNMAC, Minicurso, São Carlos, 1992.
- BORIO, D.O., GATICA, J.E. and PORRAS, J.A., “Wall Cooled Fixed Bed Reactors: Parametric Sensitivity as a Design Criterion”, AIChE Journal, Vol. 35, 2, pp. 287-292, 1989.
- CABERRY, J. J. and BUT, J. B., On the Status of Catalytic Reaction Engineering, Cat. Ver. – Sci. Eng., 10, 2, 221-242, 1974.
- CABERRY, J. J., Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, Inc., 1976.
- CAREY, G. F. and FINLAYSON, B. A., Orthogonal Collocation on Finite Elements, Chemical Engineerin Science, 30, 587-596, 1975.
- DE LASA, H. I., “Application of the Pseudoadiabatic Operation to Catalytic Fixed Bed Reactors”, Can. J. Chem. Eng., 61, 710-718, 1983.

- DE WASCH, A.P., FROMENT, G.F., "Heat Transfer in Packed Beds", Chemical Engineering Science, v. 27, pp. 567, 1972.
- DIXION, A. G., "Thermal resistance models of packed beds: effective heat transfer parameters", A.I.C.h.E Journal, v.31, n.5, p. 826-834, 1985
- DOMINGUES, A., Modelagem e Simulação de Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1992.
- DORAISWAMY, L. K. and SHARMA, M. N., Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design: Gas-Solid and Solid-Solid Reactions, Vol.1, John Willey & Sons, Inc, 1984.
- ELNASHAIE, S.S.E.H. AND ELSHISHINI, S.S., "Modeling, Simulation and Optimization of Industrial Fixed Bed Catalytic Reactors", 500 pages, Gordon and Breach Science Publishers, London, December 1993.
- FEYO DE AZEVEDO, S., ROMERO-OGAWA, M.A. e WARDLE, A.P., "Modeling of Tubular Fixed Bed Catalytic Reactors: A Brief Review", Chemical and Engineering Research and Design, vol. 68, A6, pp. 483-502, 1990.
- FINLAYSON, B. A., Packed Bed Reactor Analysis by Orthogonal Collocation, Chem. Eng. Sci., 26, 1081-1091, 1971.
- FINLAYSON, B. A., The Method of Weighted Residuals and Variational Principles, Academic Press, Inc., 1972.
- FINLAYSON, B. A., Orthogonal Collocation in Chemical Reaction Engineering, Cat. Rev.-Sci. Eng., 10(1), 69-138, 1974.
- FINLAYSON, B. A., Nonlinear Analysis in Chemical Engineering, McGraw-Hill, Inc., 1980.

- FOGLER, H. S., Element of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- FROMENT, G. F., Fixed Bed Reactor Design, Chemical Engineering: Concepts and Reviews, Vol. 3, Gordon and Breach Science Publishers S. A., 179-212, 1986.
- FROMENT, G. F. and HOFMANN, H. P. K., Chemical Reaction and Reactor Engineering, Design of Fixed-Bed Gas-Solid Catalytic Reactors, ed. Carbery & Varma, 373-440, Marcel Dekker, New York, 1987.
- FROMENT, G. F. and BISCHOFF, K.B., Chemical Reactor Analysis and Design, 2th ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.
- HILL, C. G. Jr., An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- HIMMELBLAU, D. M. and BISCHOFF, K. B., Process Analysis and Simulation, John Willey & Sons, Inc., 1968.
- HOSTEN, L. H., and FOMENT, G.F., “Parametric Sensitivity in Co-Currently Cooled Tubular Reactors”, Chemical Engineering Science, Vol. 41, pp. 1073-1080, 1986.
- GIUDICI, R., Modelagem de Reator de Oxidação de Etileno: Estudo de Parâmetros Térmicos e Estratégia de Diluição de Catalisador, Tese de Doutorado, DEQ, USP, 1990.
- GUIRARDELLO, R., Diagramas de Fases de Temperaturas e Otimização de Reatores Catalíticos-trocadores de Calor por Simulação Numérica, Msc. Thesis, University of Campinas, São Paulo, Brazil, (1988).
- JUTAN, A., TREMBLAY et al., Multivariable Computer Control of a Butane Hydrogenolysis Reactor: Part 1. State Space Reactor Modeling, AIChE J., 23, 5, 732 - 742, September 1977.

- KHANNA, R. and SEINFELD, J. H., Mathematical Modeling of Packed Bed Reactors: Numerical Solutions and Control Model Development, Advances in Chemical Engineering, Academic Press Inc., 16, 227-235, 1987.
- KWONG, W. H., Método da Colocação Ortogonal – Introdução à Teoria e Prática, Monografia, DEQ/UFSCar, São Carlos, 1993.
- LAPIDUS, L. and AMUNDSON, N. R., Chemical Reactor Theory – A Review, Prentice – Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1977.
- LEROU, J. J. and FROMENT, G. F., “Estimation of heat transfer parameters in packed beds from radial temperature profiles”, Chemical Engineering Science, v.15, p.233, 1978.
- LEROU, J. J. and FROMENT, G. F., Velocity, Temperature and Conversion Profiles in Fixed Bed Catalytic Reactors, Chemical Engineering Science, 32, 853-861, 1977.
- LEVENSPIEL, O., Engenharia das Reações Químicas, Volume 1 – Cinética Química Aplicada, Editora Edgard Blucher Ltda, 1983a.
- LEVENSPIEL, O. , Engenharia das Reações Químicas, Volume 2 – Cálculo de Reatores, Editora Edgard Blucher Ltda, 1983b.
- LEVENSPEIL, O., Engenharia das Reações Químicas, Editora Edgard Blucher Ltda, terceira Edição, 1999.
- LEVENSPIEL, O., The Chemical Reactor Omnibook, OSU Book Stores Inc., Couallis, Oregon, 1989.
- LUIZE, A., Avaliação de Técnicas Numéricas para a Resolução de Problemas com Reação Química, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1991.

- LUSS, J.J., MEDELLÍN, P., "Steady State Multiplicity and Stability in Countercurrently Cooled Reactor", Proceedings 5th European/2nd Int. Symp. on Chem. React. Engng., ISCRE 2, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, B4-47-S6, 1972.
- LUYBEN, W. L., Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers, McGraw-Hill Book Company, Fourth Edition, 1990.
- MACIEL FILHO, R., Oxidação Catalítica de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Óxido de Ferro-Molibdênio, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1985.
- MACIEL FILHO, R., Modeling and Control of Multitubular Reactors, Ph.D. Thesis, University of Leeds, Leeds, 1989.
- MACIEL FILHO, R., MOURA, J. C. e MCGREAVY, C., Regimes Cinéticos e Desativação de Catalisadores de Fe-Mo na Oxidação do Etanol a Acetaldeído, 12^o Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Rio de Janeiro, Brasil, 10-20, 1990.
- MACIEL FILHO, R. and DOMINGUES, A., A Multitubular Reactor for Obtention of Acetaldehyde by Oxidation of Ethyl Alcohol, ISCRE 12 (Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering), Turim, Itália, 1992.
- MACIEL FILHO, R., Curso de Reatores Químicos, Relatório Interno, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1993.
- MARTINEZ, O. M., PEREIRA DUARTE, S. J., AND LEMCOFF N., O., Modeling of Fixed Bed Catalytic Reactors, Comput. Chem. Eng., 9, 5, 535-545, 1985.
- MCGREAVY C., "Stability Considerations in the Design of Reactors Systems", in Frontiers in Chemical Reaction Engineering, eds. L.K. Doraiswamy and R.A. Mashelkar, John Wiley & Sons, New York, pp. 113-141, (1984).

- McGREAVY C., DUNBOBBIN, D.R., "Operational Stability in Multitubular Catalytic Reactors", in *Frontiers in Chemical Reaction Engineering*, Vol. II, eds. L.K. Doraiswamy and R.A. Mashelkar, John Wiley & Sons, New York, pp. 398-409, 1984.
- McGREAVY, C. and IKPONMWOSA, A. N., Experimental Study of Thermal Dynamics of a Non-isothermal, No-adiabatic Fixed Bed Catalytic Reactor, XI Simp. Iberoam. Cat. Guanajuato, Mexico, 1373-1380, 1988.
- McGREAVY, C. and MACIEL FILHO, R., Influence of Flow Distribution on Heat Transfer in Multitubular Catalytic Reactors, 3rd Latin American Conf. Heat and Mass Tr., Mexico, 1988.
- McGREAVY, C. and MACIEL FILHO, R., Dynamics and Control of Chemical Reactors, presented at IFAC Dynamic and Control of Chemical Reactors, Maastricht, The Netherlands, 1989.
- MORAIS, E.R., VASCO DE TOLEDO, E.C. and MACIEL FILHO, R., "Mixed Coolant Flow For Optimal Design of Fixed Bed Catalytic Reactors", PSE 2003, Kunming, Yunnan Province, P.R. China, 2003a.
- MORAIS, E.R., VASCO DE TOLEDO, E.C., MACIEL FILHO, R., "Computer Aided Design for Fixed Bed Catalytic Reactors : Mixed Coolant Flow as Optimal Factor.", ICheaP-6, Pisa, Italia, 2003b.
- MORAIS, E.R., VASCO DE TOLEDO, E.C., MACIEL FILHO, R., "Alternative Design for Fixed Bed Catalytic Reactors.", CRE - IX , 2003c.
- MORAIS, E.R., VASCO DE TOLEDO, E.C., MACIEL FILHO, R., "Design and Operation of Fixed Bed Catalytic Reactors with Mixed Coolant Flow as Optimal Factor.", ECCE - 4, 2003d.
- MOURA, J. C., Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Cobre Oxidado, Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1984.

- NAUMAN, E. B., Chemical Reactor Design, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- PELLEGRINI, L., BIARDI, G. AND RANZI, E., Dynamic Model of Packed-Bed Tubular Reactors, Computers Chem. Eng., 13, 4/5, 511-518, 1989.
- PINTO, J. C. e LAGE, P. L. C., Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
- PIRKLE Jr., J. C., REYES, S. C., HAGAN, P. S. and KHESGHI, H., Solution of Dynamic Distributed Parameter Model of Nondiabatic, Fixed-Bed Reactor, Comput. Chem. Eng., 11 (6), 737-747, 1987.
- QUINTA FERREIRA, R. M., COSTA, A. C. and RODRIGUES, A. E., Dynamic Behavior of Fixed-Bed Reactors with “Large-Pore” Catalysts: A Bidimensional Heterogeneous Diffusion/Convection Model, Computers Chem. Engng., 16, 8, 721-751, 1992.
- RAVELLA, A., DE LASA, H.I., “Cooling Exothermic Catalytic Fixed Bed Reactors: Co-current versus Counter-current Operation in a Methanol Conversion Reactor”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 65, pp. 1021-1026, 1987.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. and POLING, B. E., The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill Book Company, 4^o edição, 1987.
- RICE, R. G. and DO, D. D., Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers, John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- RODRIGUES, V.F., MACIEL FILHO, R., Critérios de Estabilidade para Reatores Catalíticos de Leito Fixo, Tese de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, Brasil, (1994).
- SANTOS, A. M. N., Reatores Químicos, Conceitos Básicos e Projecto de Reatores Ideais, Volume 1, Fundação Calostre Gulbenkian, Lisboa, 1990.

- SMITH, J.M., Chemical Engineering Kinetics, McGraw Hill, Nova York, 3^o edição, 676p, 1981.
- SORIA LOPEZ, A., DE LASA, H.I. and PORRAS, A.J., “Parametric Sensitivity of a Fixed Bed Catalytic Reactor: Cooling Fluid Flow Influence”, Chemical Engineering Science, Vol. 36, pp. 285-291, 1981.
- STINGHEN, A., O., Estratégias de Otimização de Processos, Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1998.
- TEMKIN, M.I., “The Kinetics of some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions”, Advances in Catalysis, Vol. 28, 1979.
- TOUZANI, A., KLVANA, D. and BELANGER, G., A Mathematical Model for the Dehydrogenation of Methylcyclohexane in a Packed Bed Reactor, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 65, February, 56-63, 1987.
- TRAMBOUZE, P., “Countercurrent Two-Phase Flow Fixed Bed Catalytic Reactors”, Chemical Engineering Science, Vol. 45, 8, pp. 2269-2275, 1990.
- TRESMONDI, A., Determinação de Parâmetros em Processos Reativos Industriais, Tese de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1995.
- VARMA, A., Packed Bed Reactors: An Overview, ACS Symposium Series 168, American Chemical Society, 279-286, 1981.
- VASCO DE TOLEDO, E.C., Modelagem, Simulação e Controle de Reatores Catalíticos de Leito Fixo, Tese de Doutorado, UNICAMP, São Paulo, Brasil, (1999).
- VASCO DE TOLEDO, E.C., MORAIS, E.R., and MACIEL FILHO, R., “Development of Dynamic Models for Fixed Bed Catalytic Reactors, ESCAPE 12”, The Netherlands, 2002.

- VASCONCELOS, L. G. S., Procedimento para Modelagem, Otimização e Controle de Secadores de Leito Móvel, Tese de Doutorado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1997.
- VILLADSEN, J., Selected Approximation Methods for Chemical Engineering Problems, Instituttet for Kemiteknik, Numerisk Institut, Danmarks Tekniske Højskole, 1970.
- VILLADSEN, J. & MICHELSEN, M.L., Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation, Prentice-Hall, New Jersey, 1978.
- VILLADSEN, J. and MICHELSEN, M. L., Numerical Methods in Reaction Engineering, Chemical Reaction and Reactor Engineering, ed. Carberry and Varma – Marcel Dekker, New York, 1-62, 1987.
- WAKAO, N., and KAGUEI, S. (1982). Heat and Mass Transfer in Packed Beds. Gordon and Breach, London, 1982.
- WESTERTERP, K. R., VANSWAAY, W. P. M. and BEENACKERS, A. A. C. M., Chemical reactor Design and Operation, John Wiley & Sons, 1984.

Apêndice A

Cinética da Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído

A.1 Introdução

A seguir são apresentadas as equações da taxa de reação para a oxidação de etanol a acetaldeído sobre os catalisadores de óxido de Ferro-Molibdênio e de Cobre Oxidado.

A.2 Taxa de Reação sobre Catalisador de Fe-Mo

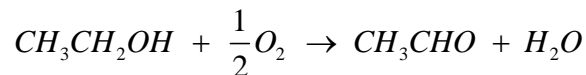
O catalisador de óxido de Fe-Mo utilizado no processo de obtenção do acetaldeído, via oxidação do etanol, opera dentro de uma faixa de temperatura inferior a 300 °C, com rendimento em acetaldeído superior a 95% e conversão total dos reagentes, apresentando níveis muito superiores aos processos em que o acetaldeído é obtido atualmente.

A.2.1 Modelo Cinético

Maciel Filho (1985) utilizou um modelo do tipo Tenkim (1979) para a adsorção e reação química na superfície do catalisador e as equações das taxas para os compostos que participam dessas reações na interpretação dos dados cinéticos que foram coletados obedecendo aos critérios de um modelo de reator PFR, operando de modo integral e praticamente isotérmico, permitindo ajuste pelo método dos mínimos quadrados. No

método Tenkim as etapas não precisam estar em equilíbrio químico, mas em regime permanente e utiliza-se do conceito de rotas.

A reação global para a oxidação do etanol para acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo é:



Utiliza-se o ar como fonte de oxigênio, considerando-se a seguinte composição:

- Oxigênio (O_2) \rightarrow 21 %
- Nitrogênio (N_2) \rightarrow 79 %

A conversão com relação ao etanol (reagente limitante) é:

$$X = \frac{n_{ET,0} - n_{ET}}{n_{ET,0}} \quad (A.1)$$

Os fluxos molares dos componentes da reação em um ponto do reator onde a conversão de etanol é X são calculados por:

$$F_{N_2} = 0,79 F_{AR,0} \quad (A.2)$$

$$F_{O_2} = 0,21 F_{AR,0} - \left(\frac{F_{ET,0}}{2} X \right) \quad (A.3)$$

$$F_{H_2O} = F_{ET,0} X \quad (A.4)$$

$$F_{ET} = F_{ET,0} - F_{ET,0} X \quad (A.5)$$

$$F_{AC} = F_{ET,0} X \quad (A.6)$$

Portanto:

$$\sum_{i=1}^5 F_i = F_{ET,0} + F_{AR,0} + \frac{F_{ET,0}}{2} X \quad (A.7)$$

Definindo-se:

$$R = \frac{F_{AR,0}}{F_{ET,0}} \quad (A.8)$$

Obtém-se:

$$\sum_{i=1}^5 F_i = 1 + R + 0,5 X \quad (A.9)$$

Utilizando as relações:

$$y_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (\text{A.10})$$

$$P_i = y_i P \quad (\text{A.11})$$

Obtém-se:

$$P_{N_2} = \frac{0,79R P}{R+1+0,5X} \quad (\text{A.12})$$

$$P_{O_2} = \frac{(0,21R - 0,5X)P}{R+1+0,5X} \quad (\text{A.13})$$

$$P_{H_2O} = \frac{X P}{R+1+0,5X} \quad (\text{A.14})$$

$$P_{ET} = \frac{(1-X)P}{R+1+0,5X} \quad (\text{A.15})$$

$$P_{AC} = \frac{X P}{R+1+0,5X} \quad (\text{A.16})$$

onde:

P	Pressão do reator	atm
P_{AC}	Pressão parcial do acetaldeído	
P_{CO_2}	Pressão parcial do gás carbônico	
P_{ET}	Pressão parcial do etanol	
P_{H_2O}	Pressão parcial da água	
P_{N_2}	Pressão parcial do nitrogênio	
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	
R	Relação molar na alimentação de ar/etanol	
X	Conversão do etanol	

Maiores detalhes sobre o desenvolvimento das expressões das pressões parciais são apresentados em Vasco de Toledo (1999).

Com relação aos parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius da equação (4.1), fatores de frequência e energias de ativação, estes são apresentados na tabela A1.1 a seguir, conforme os ajustes obtidos por Domingues (1992):

Tabela A.1 Parâmetros Cinéticos da Taxa de Reação com Catalisador de Fe-Mo

Parâmetros	A_i	Ea_i
k_1 (NI.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ .atm ⁻¹)	$1,702 \times 10^7$	-8734
k_2 (NI.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ .atm ⁻¹)	$1,061 \times 10^9$	-11641
k_3 (atm ⁻¹)	$6,099 \times 10^{-5}$	-5080
k_4 (NI.min ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ .atm ⁻¹)	$1,796 \times 10^{12}$	-12567

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{Ea_i}{1,987 \times T}\right), T = [K] \quad (A.17)$$

Mais detalhes consultar: Maciel Filho(1985), Domingues(1992), Azeredo(1996) e Vasco de Toledo (1999).

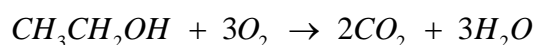
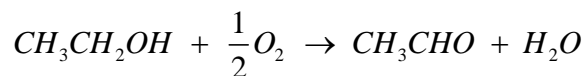
A.3 Taxa de Reação sobre Catalisador de Cobre Oxidado

O catalisador de cobre oxidado utilizado no processo de obtenção do acetaldeído, via oxidação catalítica do etanol, exige temperaturas de 330 a 400 °C, além de apresentar rendimentos inferiores a 95 % em acetaldeído e seletividade em torno de 60 %.

A.3.1 Modelo Cinético

Moura (1984) estudou a oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado, propondo um mecanismo semelhante ao utilizado por Maciel Filho (1985), porém com duas etapas a mais, prevendo a formação de CO₂.

As duas rotas de reação para oxidação do etanol sobre catalisador de cobre oxidado são:



Utiliza-se como fonte de oxigênio o ar atmosférico, supondo-se a seguinte composição:

- Oxigênio (O₂) → 21 %
- Nitrogênio (N₂) → 79 %

Tendo o etanol como reagente limitante, a conversão global pode ser definida como:

$$X = \frac{n_{ET,0} - n_{ET}}{n_{ET,0}} \quad (\text{A.18})$$

Considerando a conversão do etanol a acetaldeído como sendo X_1 e a conversão do etanol a gás carbônico como X_2 , os fluxos molares dos componentes da reação em um ponto do reator podem ser calculados por:

$$F_{N_2} = 0,79 F_{AR,0} \quad (\text{A.19})$$

$$F_{O_2} = 0,21 F_{AR,0} - \left(F_{ET,0} \frac{X_1}{2} + X_2 \right) \quad (\text{A.20})$$

$$F_{H_2O} = F_{ET,0} (X_1 + 3X_2) \quad (\text{A.21})$$

$$F_{ET} = F_{ET,0} - F_{ET,0} (X_1 + X_2) \quad (\text{A.22})$$

$$F_{AC} = F_{ET,0} X_1 \quad (\text{A.23})$$

$$F_{CO_2} = 2F_{ET,0} X_2 \quad (\text{A.24})$$

Portanto:

$$\sum_{i=1}^5 F_i = F_{ET,0} + F_{AR,0} + \frac{F_{ET,0}}{2} \left(\frac{X_1}{2} + X_2 \right) \quad (\text{A.25})$$

Definindo-se:

$$R = \frac{F_{AR,0}}{F_{ET,0}} \quad (\text{A.26})$$

$$\sum_{i=1}^5 F_i = 1 + R + (0,5 X_1 + X_2) \quad (\text{A.27})$$

Fazendo uso da expressão do rendimento global, ϕ fornecido por Moura (1984):

$$\phi = \frac{X_1}{X} \quad (\text{A.28})$$

$$\phi = \frac{1}{X \left(1 - \frac{K_5}{K_6} \right)} \left[(1 - X)^{\frac{K_5}{K_6}} - (1 - X) \right] \quad (\text{A.29})$$

e utilizando as relações:

$$X = X_1 + X_2 \quad (\text{A.30})$$

$$y_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (\text{A.31})$$

$$P_i = y_i P \quad (\text{A.32})$$

Obtém-se:

$$P_{N_2} = \frac{0,79RP}{R+1+X-0,5X\phi} \quad (\text{A.33})$$

$$P_{O_2} = \frac{(0,21R-3X+2,5\phi)P}{R+1+X-0,5X\phi} \quad (\text{A.34})$$

$$P_{H_2O} = \frac{(3X-2X\phi)P}{R+1+X-0,5X\phi} \quad (\text{A.35})$$

$$P_{ET} = \frac{(1-X)P}{R+1+X-0,5X\phi} \quad (\text{A.36})$$

$$P_{AC} = \frac{X\phi P}{R+1+X-0,5X\phi} \quad (\text{A.37})$$

$$P_{CO_2} = \frac{2X(1-\phi)P}{R+1+X-0,5X\phi} \quad (\text{A.38})$$

onde:

P	Pressão do reator	atm
P_{AC}	Pressão parcial do acetaldeído	
P_{CO_2}	Pressão parcial do gás carbônico	
P_{ET}	Pressão parcial do etanol	
P_{H_2O}	Pressão parcial da água	
P_{N_2}	Pressão parcial do nitrogênio	
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio	
R	Relação molar na alimentação de ar/etanol	
X	Conversão do etanol	
Φ	Rendimento global	

Os fatores de frequência e energias de ativação são apresentados na Tabela A.2, conforme os ajustes obtidos por Moura (1984) com relação aos parâmetros cinéticos da lei de Arrhenius da equação (4.7).

Tabela A.2 Parâmetros Cinéticos da Taxa de Reação com Catalisador de Cobre Oxidado

Parâmetros	A_i	Ea_i
k_1 (kmol de etanol.m ⁻² .h ⁻¹ .atm ⁻¹)	8,727 x 10 ¹²	-37361
k_2 (kmol de etanol.m ⁻² .h ⁻¹ .atm ⁻¹)	4,537 x 10 ⁴	-15692
k_3 (atm ⁻¹)	2740	3762
k_4 (kmol de etanol.m ⁻² .h ⁻¹ .atm ⁻¹)	2,504 x 10 ³	-7140
k_5 (kmol de etanol.m ⁻² .h ⁻¹ .atm ⁻¹)	1,221 x 10 ¹²	-37361

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{Ea_i}{R T}\right), T = [K] \quad (A.39)$$

Mais detalhes consultar Moura (1984).

Apêndice B

Simulação Estacionária para Taxa de Reação sobre Catalisador de Cobre Oxidado

B.1 Introdução

Neste apêndice será estudado o comportamento estacionário para reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. O modelo cinético para esta reação foi desenvolvida por Moura (1984), as equações para a taxa de reação foram apresentadas no Apêndice A, para mais detalhes consultar Moura (1984) e Vasco de Toledo (1999).

Através deste estudo é possível conhecer quais parâmetros tem influência significativa no comportamento do reator, com o objetivo de se atingir um alto desempenho para o mesmo.

B.2 Modelos Matemáticos

A seguir são apresentadas as equações dos modelos matemáticos utilizados para reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado.

B.2.1 Modelo Pseudo-Homogêneo Clássico utilizando R_{W2}

As equações adimensionalizadas do modelo do reator catalítico de leito fixo utilizando a equação da taxa de reação R_{W2} são:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X_1}{\partial r} \right] - \frac{G}{\rho_g L} \frac{\partial X_1}{\partial z} + \frac{PM_g \rho_B \Phi}{\rho_g} R_{W2} \quad (B.1)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X_2}{\partial r} \right] - \frac{G}{\rho_g L} \frac{\partial X_2}{\partial z} + \frac{PM_g \rho_B (1 - \Phi)}{\rho_g} R_{W2} \quad (B.2)$$

- Balanço de Energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{\lambda_{ef}}{\rho_g C p_g R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{G}{\rho_g L} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\rho_B (-\Delta H_{R1}) \Phi R_{W1}}{\rho_g C p_g T_{ref} (R+1)} + \\ & + \frac{\rho_B (-\Delta H_{R2}) (1 - \Phi) R_{W2}}{\rho_g C p_g T_{ref} (R+1)} \end{aligned} \quad (B.3)$$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{G}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_c} f \right] \quad (B.4)$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (B.5)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = - \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (B.6)$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (B.7)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X_1}{\partial r} = \frac{\partial X_2}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (B.8)$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X_1}{\partial r} = \frac{\partial X_2}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (B.9)$$

$$z = 0 \quad X_1 = X_2 = 0, \quad T = \frac{T_{fo}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_o}{P_{ref}}, \quad T_R = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (\text{B.10})$$

B.2.2 Modelo baseado em Jutan et al. (1977) utilizando R_{W2}

As equações do reator catalítico de leito fixo utilizando a equação da taxa de reação R_{W2} são:

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X_1}{\partial r} \right] - \frac{G}{\varepsilon \rho_g L} \frac{\partial X_1}{\partial z} + \frac{PM_g \rho_B \Phi}{\varepsilon \rho_g} R_{W2} \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{\varepsilon R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X_2}{\partial r} \right] - \frac{G}{\varepsilon \rho_g L} \frac{\partial X_2}{\partial z} + \frac{PM_g \rho_B (1 - \Phi)}{\varepsilon \rho_g} R_{W2} \quad (\text{B.12})$$

- Balanço de Energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda_{ef}}{C_m R_t^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{G C p_g}{C_m L} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\rho_B (-\Delta H_{R1}) \Phi}{C_m T_{ref}} \frac{R_{W2}}{(R+1)} + \\ \frac{\rho_B (-\Delta H_{R2}) (1 - \Phi)}{C_m T_{ref}} \frac{R_{W2}}{(R+1)} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

onde: $C_m = \varepsilon (\rho_g C p_g) + (\rho_B C p_s)$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{G}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_c} f \right] \quad (\text{B.14})$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z} (\rho_g V_g) = 0 \quad (\text{B.15})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = - \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (\text{B.16})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (\text{B.17})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X_1}{\partial r} = \frac{\partial X_2}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (\text{B.18})$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X_1}{\partial r} = \frac{\partial X_2}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (\text{B.19})$$

$$z = 0 \quad X_1 = X_2 = 0, \quad T = \frac{T_{fo}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_o}{P_{ref}}, \quad T_R = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (\text{B.20})$$

B.2.3 Modelo de Toledo e Maciel Filho utilizando R_{W2}

- Balanço de Massa:

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = \frac{D_{efi}}{R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X_1}{\partial r} \right] - \frac{G_i}{\rho_g L} \frac{\partial X_1}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon) P M_g \rho_s \Phi}{\varepsilon \rho_g} R_{W2} \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = \frac{D_{efi}}{R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial X_2}{\partial r} \right] - \frac{G_i}{\rho_g L} \frac{\partial X_2}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon) P M_g \rho_s (1-\Phi)}{\varepsilon \rho_g} R_{W2} \quad (\text{B.22})$$

- Balanço de Energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{\lambda_{ef}}{C_m R_i^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \frac{\varepsilon G_i C p_g}{C_m L} \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon) \rho_s (-\Delta H_{R1}) \Phi}{C_m T_{ref}} \frac{R_{W2}}{(R+1)} + \\ & \frac{(1-\varepsilon) \rho_s (-\Delta H_{R2}) (1-\Phi)}{C_m T_{ref}} \frac{R_{W2}}{(R+1)} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

onde: $C_m = \varepsilon (\rho_g C p_g) + (1 - \varepsilon) (\rho_s C p_s)$

- Balanço da Variação da Quantidade de Movimento:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{G_i}{\rho_g L} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{G_i^2 L}{\rho_g D_p P_{ref} g_c} f \right] \quad (\text{B.24})$$

- Equação da Continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial z}(\rho_g V_g) = 0 \quad (\text{B.25})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração co-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = -\frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (\text{B.26})$$

- Balanço de Energia do Fluido Refrigerante (configuração contra-corrente):

$$\frac{\partial T_R}{\partial t} = \frac{u_R}{L} \frac{\partial T_R}{\partial z} + \frac{4U}{D_i \rho_R C p_R} (T(1, z, t) - T_R) \quad (\text{B.27})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$r = 0 \quad \frac{\partial X_1}{\partial r} = \frac{\partial X_2}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (\text{B.28})$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial X_1}{\partial r} = \frac{\partial X_2}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r} = B_{ih} (T_R - T(1, z, t)) \quad (\text{para todo } z) \quad (\text{B.29})$$

$$z = 0 \quad X_1 = X_2 = 0, \quad T = \frac{T_{fo}}{T_{ref}}, \quad P = \frac{P_o}{P_{ref}}, \quad T_R = \frac{T_{ro}}{T_{ref}} \quad (\text{para todo } r) \quad (\text{B.30})$$

onde:

R_{W2}	Taxa de reação de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado $\text{kmol de etanol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
X_1	Conversão do etanol
X_2	Conversão do etanol a gás carbônico
ΔH_{R1}	Entalpias de reação molar para as reações do etanol a acetaldeído kcal.kmol^{-1}
ΔH_{R2}	Entalpias de reação molar para as reações do etanol a gás carbônico kcal.kmol^{-1}

As demais variáveis e parâmetros são as mesmas já apresentadas anteriormente.

B.3 Estado Estacionário

Como nas simulações realizadas no Capítulo 4 para a taxa de reação sobre catalisador de Fe-Mo, as simulações em regime estacionário visam o estudo da sensibilidade do reator frente às variações de suas propriedades físicas, coeficientes de transferência de calor e massa, parâmetros operacionais e de projeto, além da análise dos diferentes modelos estudados e da influência que o fluido refrigerante exerce sobre o desempenho do reator, lembrando que o objetivo principal deste trabalho está baseado no estudo das diferentes configurações de refrigeração.

Com relação à simulação em regime estacionário os modelos pseudo-homogêneo clássico e de Jutan et al (1977) apresentam comportamento semelhante. Portanto, somente serão apresentados os resultados obtidos pelos modelos baseado em Jutan et al (1977) e o de Toledo e Maciel Filho (1999), conforme apresentado nas Figuras B1 a B3, a diferença observada na magnitude e no posicionamento do ponto quente é decorrente da utilização de valores iguais para a velocidade do fluxo mássico G (modelo Jutan et al., 1977) e para a velocidade do fluxo mássico intersticial G_i (modelo Toledo e Maciel Filho, 1999) no “*software*” de simulação.

As Figuras B.4 a B.6 apresentam os perfis da temperatura média radial e das conversões medias radiais para a conversão do etanol a acetaldeído e de etanol a CO_2 para as quatro configurações de refrigeração, e de forma semelhante ao Capítulo 4, no qual foi utilizado a taxa de reação com catalisador de Fe-Mo, a configuração Alternativa 1 se mostrou mais eficiente. Como os perfis de temperatura e conversão são qualitativamente semelhantes para todas as configurações de refrigeração somente os resultados obtidos para a configuração Alternativa 1 serão apresentados na sequência deste Apêndice B.

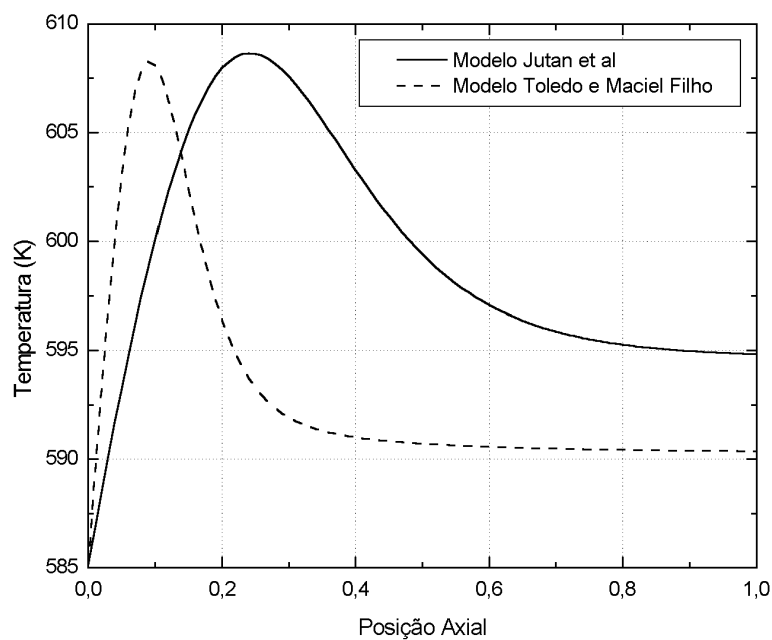


Figura B.1 Perfil da Temperatura Média Radial dos Modelos Estudados (Configuração Co-corrente)

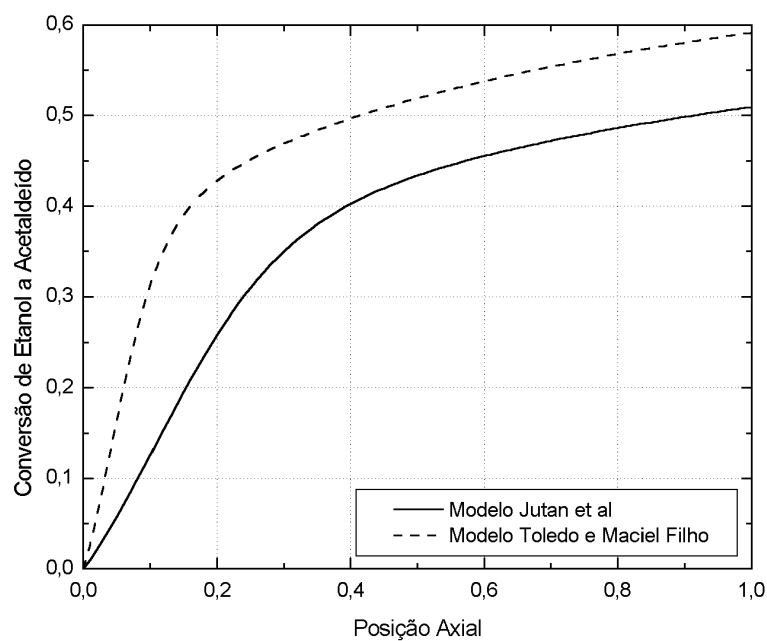


Figura B.2 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído dos Modelos Estudados (Configuração Co-corrente)

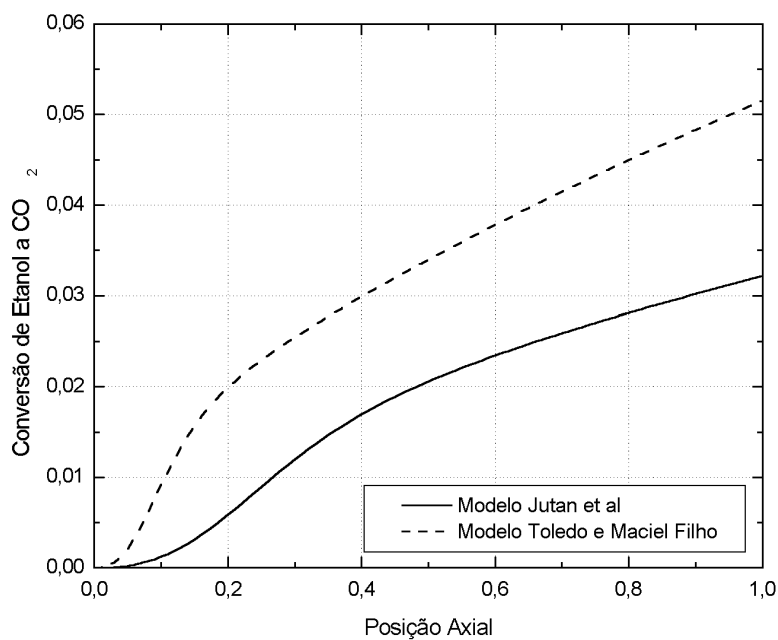


Figura B.3 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO_2 dos Modelos Estudados (Configuração Co-corrente)

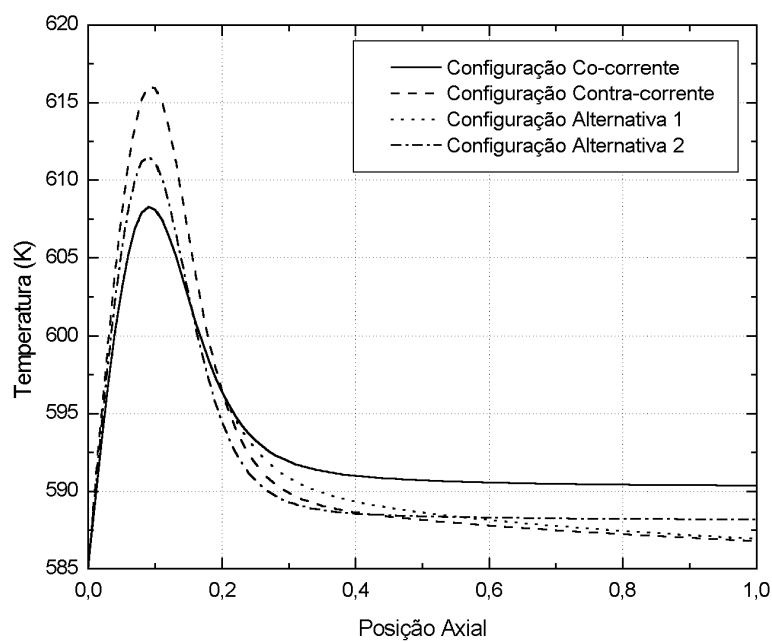


Figura B.4 Perfil Axial da Temperatura Média Radial para as quatro configurações empregadas

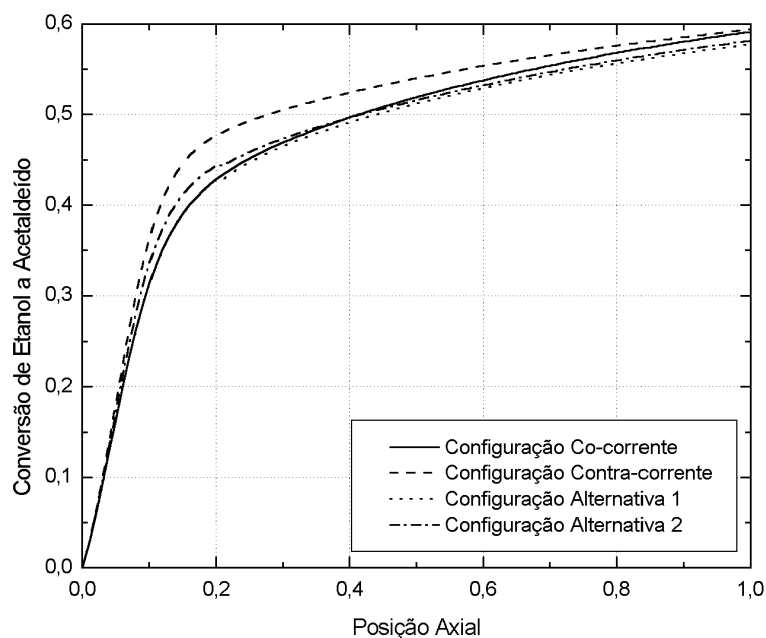


Figura B.5 Perfil Axial da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído para as quatro configurações empregadas

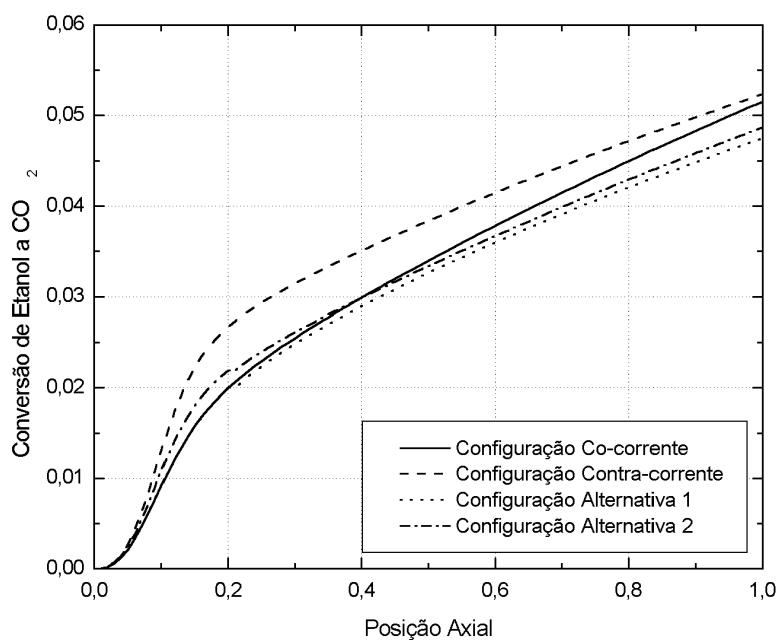


Figura B.6 Perfil Axial da Conversão Média Radial do Etanol a CO₂ para as quatro configurações empregadas

A seguir são apresentados os resultados obtidos com a variação de alguns parâmetros operacionais e de projeto do reator.

B.3.1 Variação dos Parâmetros de Operação

Com o objetivo de conhecer a influência dos parâmetros operacionais no comportamento estacionário do reator e com base na simulação realizada no Capítulo 4, alguns dos parâmetros operacionais que se mostraram mais significativos para a taxa de reação sobre catalisador de Fe-Mo foram novamente modificados, utilizando-se agora o modelo desenvolvido por Toledo e Maciel Filho (1999) para a taxa de reação sobre catalisador de cobre oxidado, como mostrado na Tabela B.1 abaixo.

Tabela B.1 Variação dos Parâmetros de Operação

Parâmetros	Inferior	Padrão	Superior
<i>T_{fo}</i>	575,15 (K)	585,15 (K)	595,15 (K)
<i>T_{ro}</i>	580,15 (K)	585,15 (K)	590,15 (K)
<i>G</i>	3500 (kg/m ² h)	4500 (kg/m ² h)	5500 (kg/m ² h)

A simulações dos modelos pseudo-homogêneo clássico e o desenvolvido por Jutan et al. (1977), não foram incluídos, pois levam a conclusões qualitativamente semelhantes para o regime estacionário.

Foram analisadas as influências nos perfis da temperatura média radial e das conversões medias radiais para a conversão do etanol a acetaldeído e de etanol a CO₂ ao longo do reator, e também para temperatura e posicionamento do ponto quente.

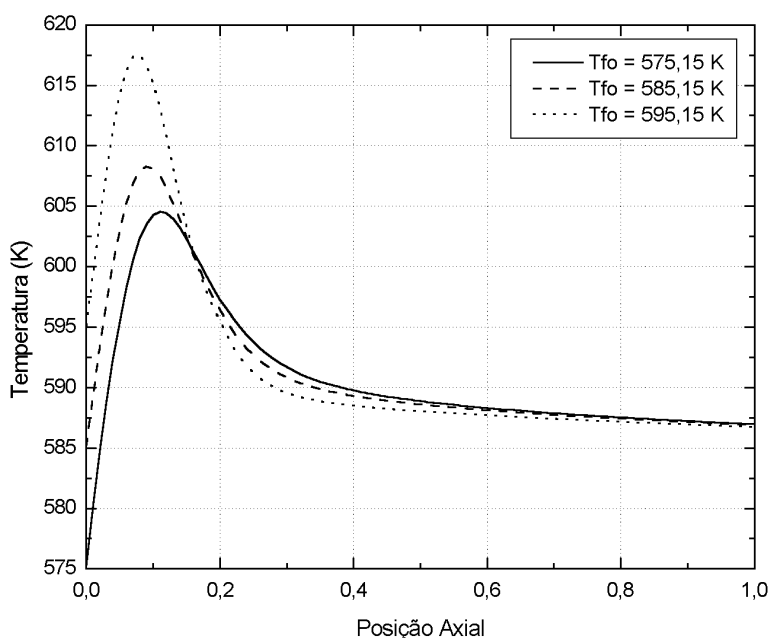
Abaixo são destacados os parâmetros que tiveram uma influência mais significativa sobre o comportamento do reator.

Da mesma forma que no Capítulo 4, o aumento na temperatura de alimentação dos reagentes (*T_{fo}*) ocasionou um aumento na temperatura do ponto quente além do seu deslocamento para a entrada do reator, esse aumento de temperatura tende a acelerar a reação e conseqüentemente aumentar as conversões de etanol a acetaldeído e de etanol a CO₂ logo no inicio do reator, como pode ser observado pelas Figuras B.7 a B.9.

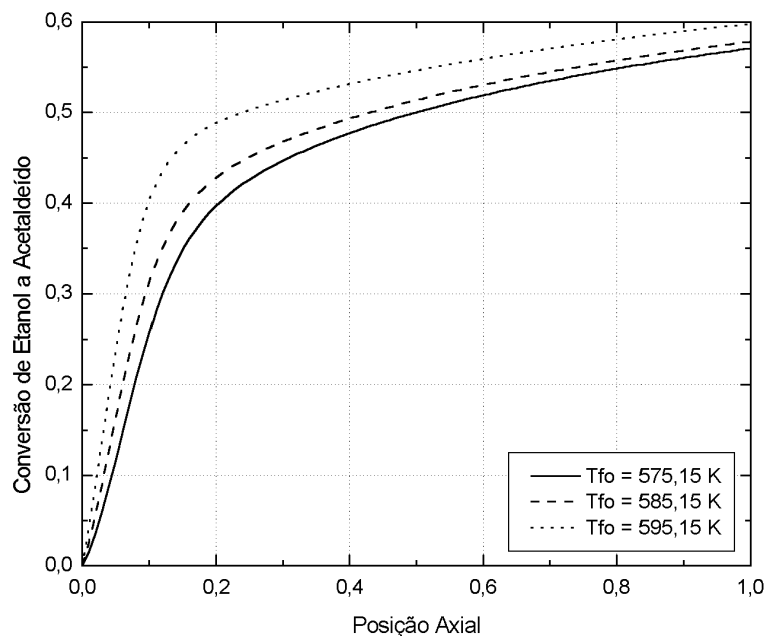
Novamente a temperatura de alimentação do fluido refrigerante (*T_{ro}*) mostrou ter grande influência sobre a temperatura do ponto quente. Quando a temperatura de alimentação do fluido refrigerante é maior do que a da alimentação dos reagentes ocorre um

aumento na temperatura do ponto quente e conseqüentemente um aumento das conversões de etanol a acetaldeído e de etanol a CO_2 , Figuras B.10 a B.12.

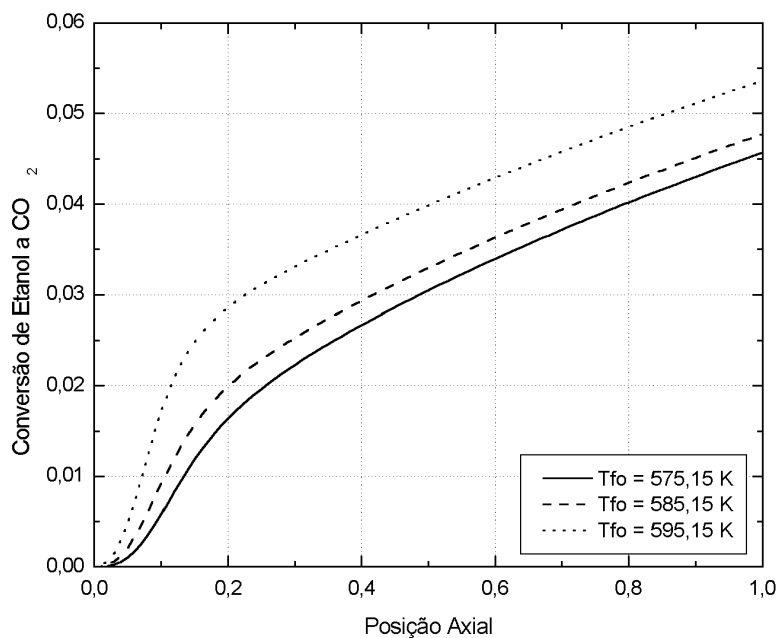
Pode ser destacado ainda que, o aumento da vazão mássica dos reagentes (G) faz com que a temperatura do ponto quente diminua, e este acabe sendo deslocado para o centro do reator, havendo assim uma queda nas conversões de etanol a acetaldeído e de etanol a CO_2 , isso ocorre porque quando se aumenta a velocidade mássica dos reagentes uma quantidade maior de reagentes é introduzida no reator, porém como houve o aumento da velocidade esses reagentes passam mais rapidamente pelo catalisador havendo assim um menor contato entre os mesmos, e conseqüentemente menos reação ocorre, além disso, a reação é deslocada para o centro do reator, Figuras B.13 a B.15. A análise dos demais parâmetros operacionais são semelhantes às observadas no Capítulo 4 para a taxa de reação de Maciel Filho (1985).



**Figura B.7 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases**



**Figura B.8 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases**



**Figura B.9 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO₂ (Configuração Alternativa 1)
Variação na Temperatura de Alimentação dos Gases**

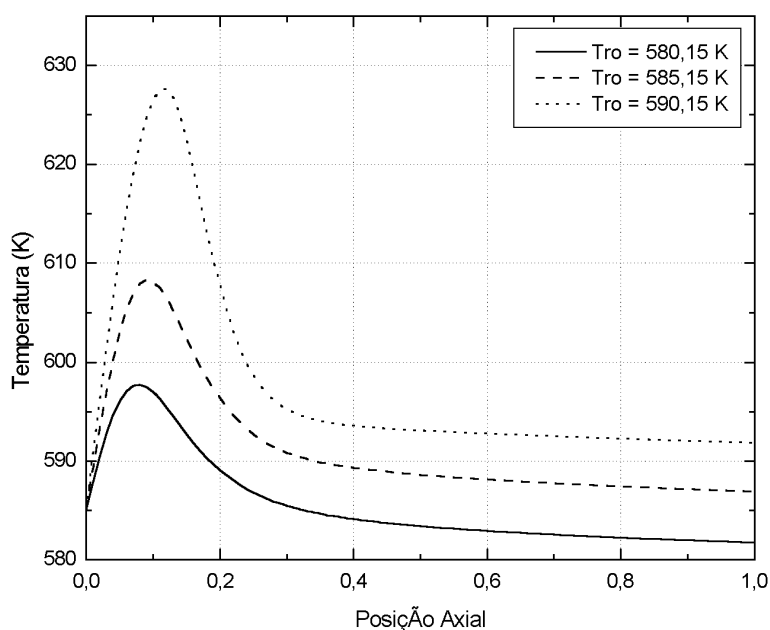


Figura B.10 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Varição na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante

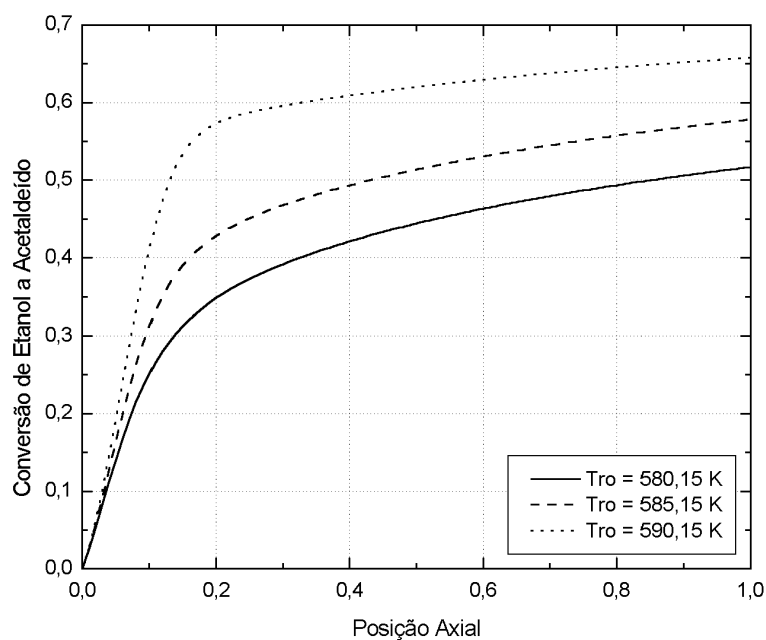


Figura B.11 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1)
Varição na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante

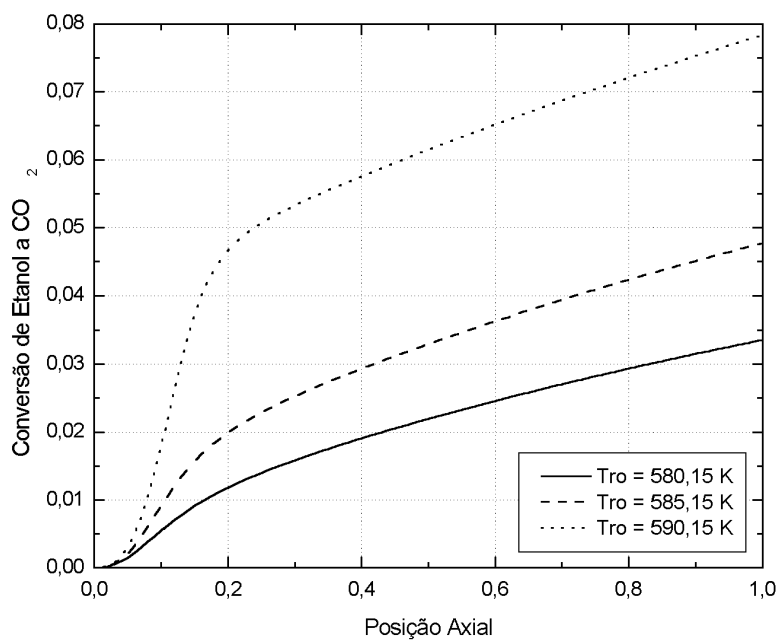


Figura B.12 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO_2 (Configuração Alternativa 1)
Varição na Temperatura de Alimentação do Fluido Refrigerante

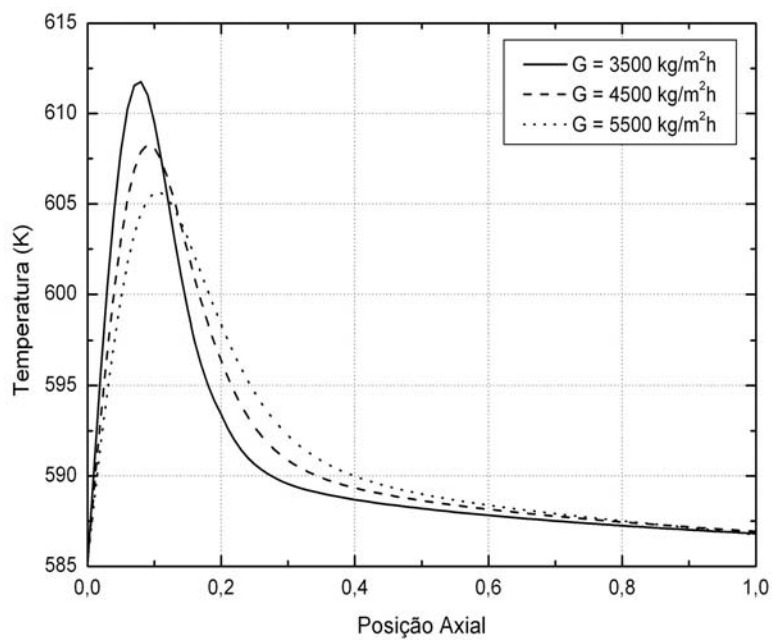
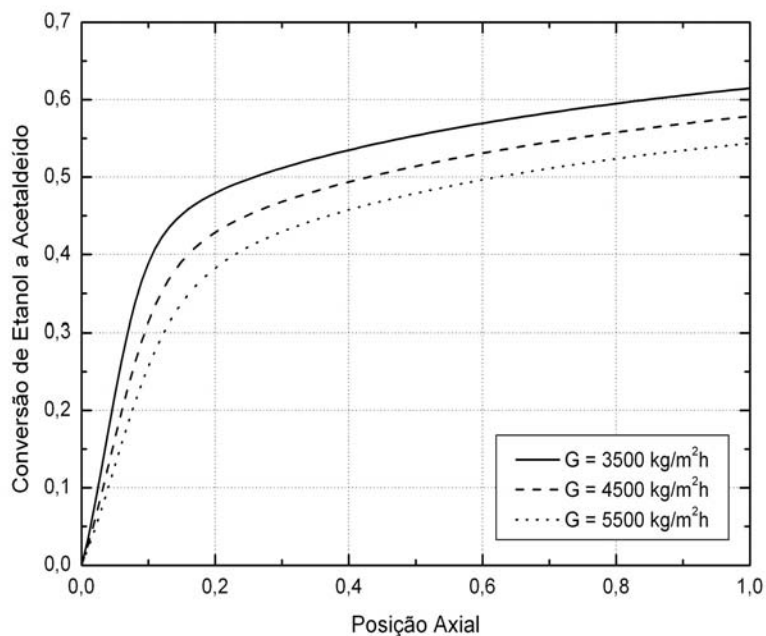
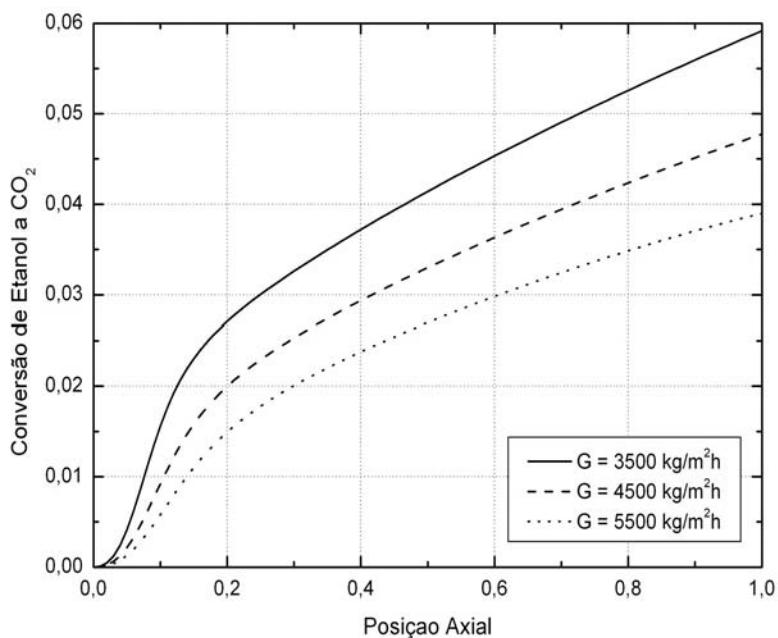


Figura B.13 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Varição na Vazão Mássica dos Gases



**Figura B.14 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1)
Variação na Vazão Mássica dos Gases**



**Figura B.15 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO_2 (Configuração Alternativa 1)
Variação na Vazão Mássica dos Gases**

B.3.2 Variação dos Parâmetros de Projeto

Como no caso anterior os parâmetros de projeto do reator mais significativos foram modificados, de forma a verificar sua influência sobre o comportamento estacionário do reator, utilizando-se o modelo desenvolvido por Toledo e Maciel Filho (1999) para a taxa de reação sobre catalisador de cobre oxidado, como mostrado na Tabela B.2 abaixo.

Tabela B.2 Variação dos Parâmetros de Projeto

Parâmetros	Inferior	Padrão	Superior
<i>Dt</i>	0,017 (m)	0,020 (m)	0,023 (m)
<i>Dp</i>	0,0017 (m)	0,0020 (m)	0,0023 (m)

Como no Capítulo 4 os valores do diâmetro do tubo (*Dt*) e diâmetro da partícula de catalisador (*Dp*) mostraram ser os mais influentes, sendo decisivos para se conseguir o desempenho desejado do reator.

A variação no diâmetro do tubo do reator (*Dt*) mostrou ter grande influência sobre o comportamento estacionário do reator, quando se reduziu o valor do diâmetro do tubo a temperatura do ponto quente também diminuiu, isso é consequência da redução da distância entre o centro e a parede do reator, conseqüentemente, houve uma melhor troca térmica entre o fluido refrigerante e o gás reagente, além é claro da velocidade de passagem do gás ter aumentado, sendo assim ocorreu menos reação, já para o aumento do diâmetro do tubo é possível observar o comportamento contrário ao descrito anteriormente, Figuras B.16 a B.18.

Conforme apresentado no Capítulo 4, o diâmetro da partícula (*Dp*) também apresentou influência significativa sobre o comportamento do reator, sendo que seu aumento fez com que a temperatura do ponto quente e as conversões se elevassem, isso ocorre porque com o aumento das partículas aumentou-se também a área de contato da superfície do catalisador e conseqüentemente houve mais reação, liberando assim uma maior quantidade de calor, o que propiciou o aumento da conversão, Figuras B.19 a B.21.

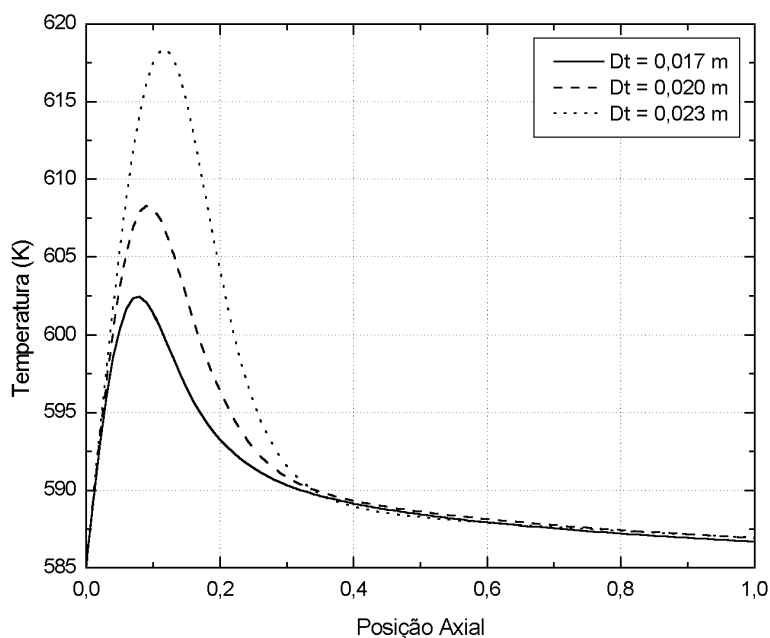


Figura B.16 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Variação no diâmetro do tubo do Reator

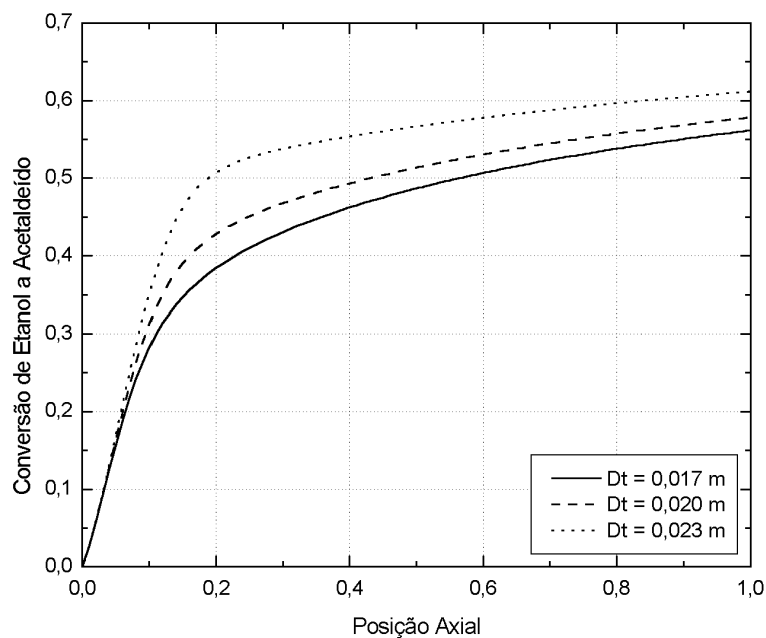


Figura B.17 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1)
Variação no diâmetro do tubo do Reator

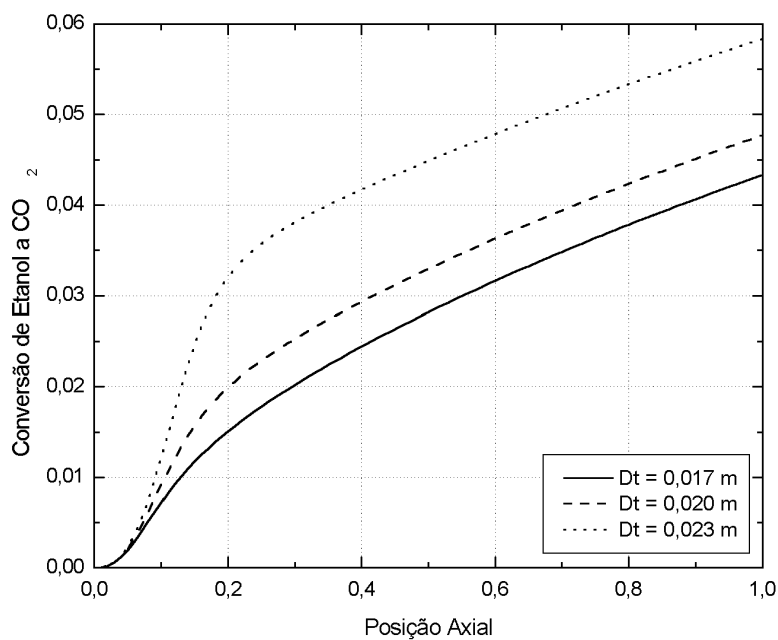


Figura B.18 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO_2 (Configuração Alternativa 1)
Varição no diâmetro do tubo do Reator

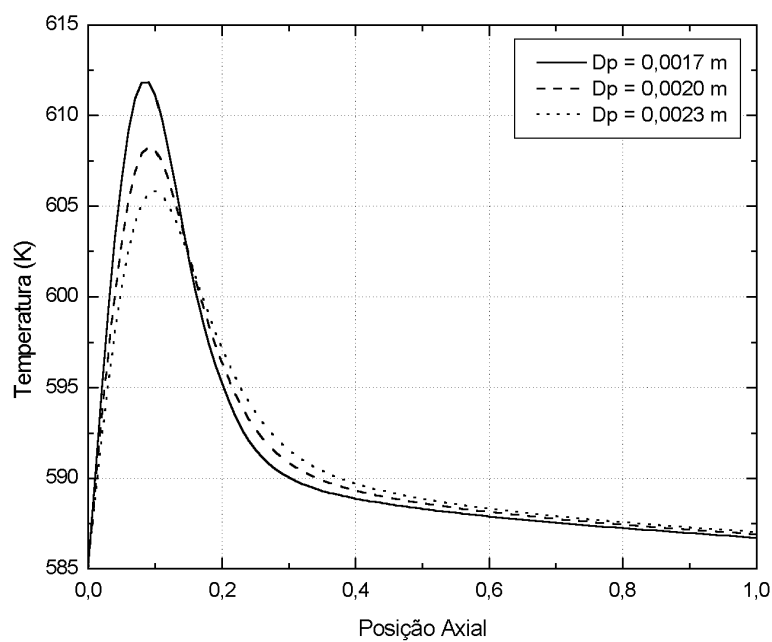


Figura B.19 Perfil da Temperatura Média Radial (Configuração Alternativa 1)
Varição no diâmetro da Partícula de Catalisador

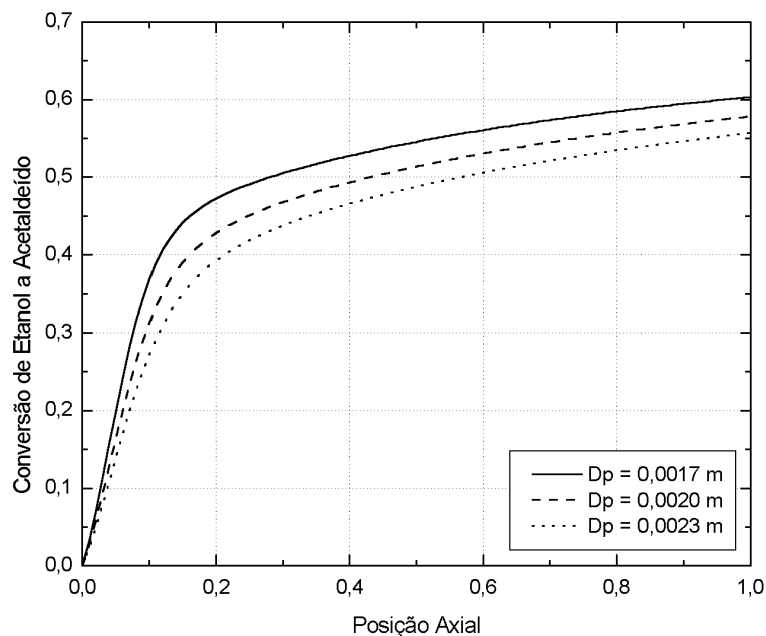


Figura B.20 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a Acetaldeído (Configuração Alternativa 1)
Varição no diâmetro da Partícula de Catalisador

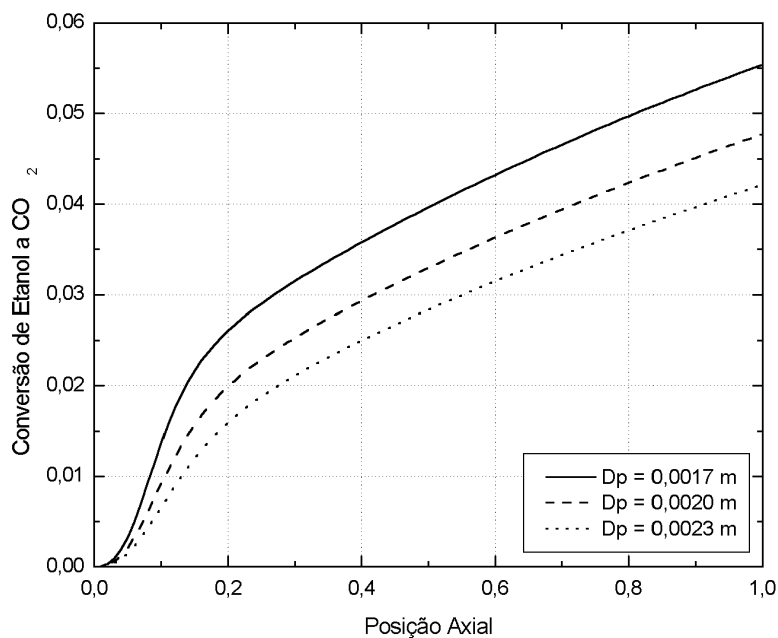


Figura B.21 Perfil da Conversão Média Radial do Etanol a CO_2 (Configuração Alternativa 1)
Varição no diâmetro da Partícula de Catalisador

Na seqüência do trabalho são apresentadas as distribuições de temperatura e conversão ao longo das coordenadas r e z do reator para as quatro configurações empregadas. É possível observar as variações na magnitude do ponto quente no centro e na parede do reator, assim como em alguns pontos distintos dentro do mesmo, o que possibilita uma boa visão do comportamento estacionário do reator, pois é possível se observar tanto à variação da temperatura e da conversão na direção axial quanto na radial.

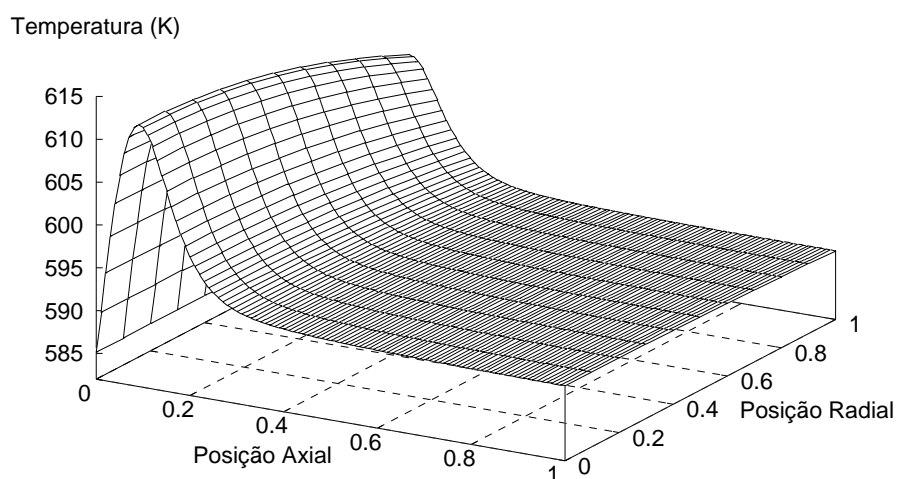


Figura B.22 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente)

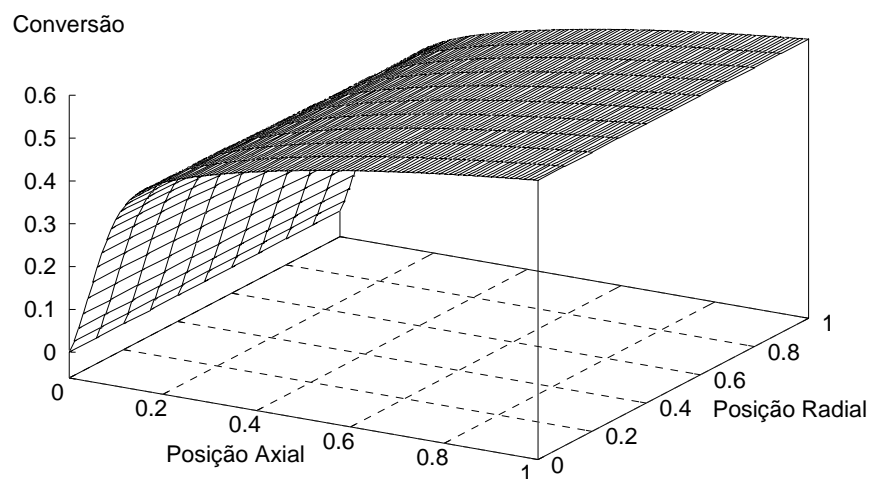


Figura B.23 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente)

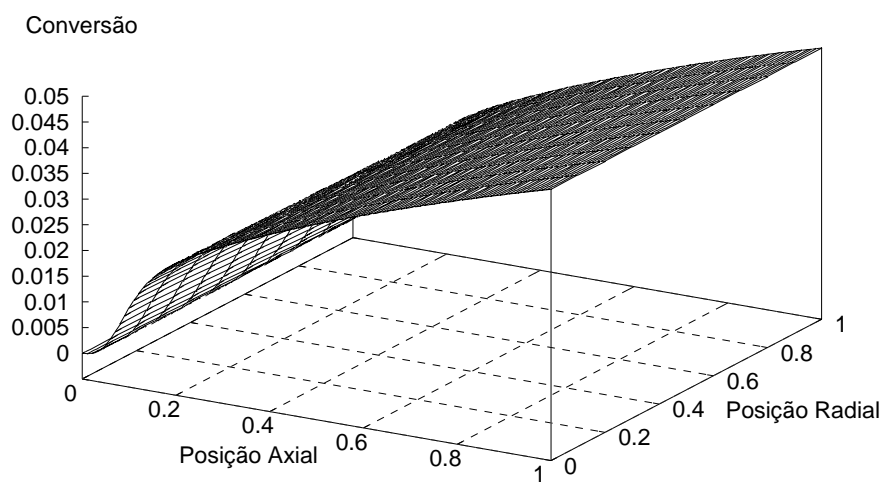


Figura B.24 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Co-corrente)

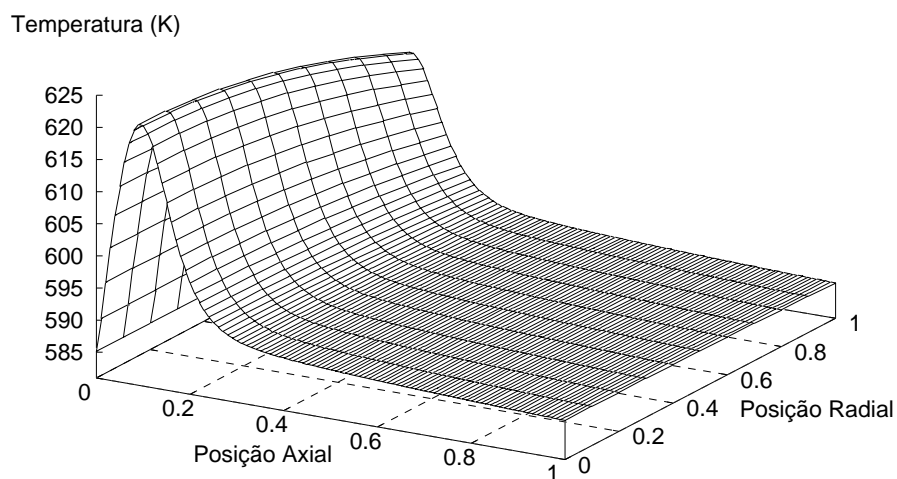


Figura B.25 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)

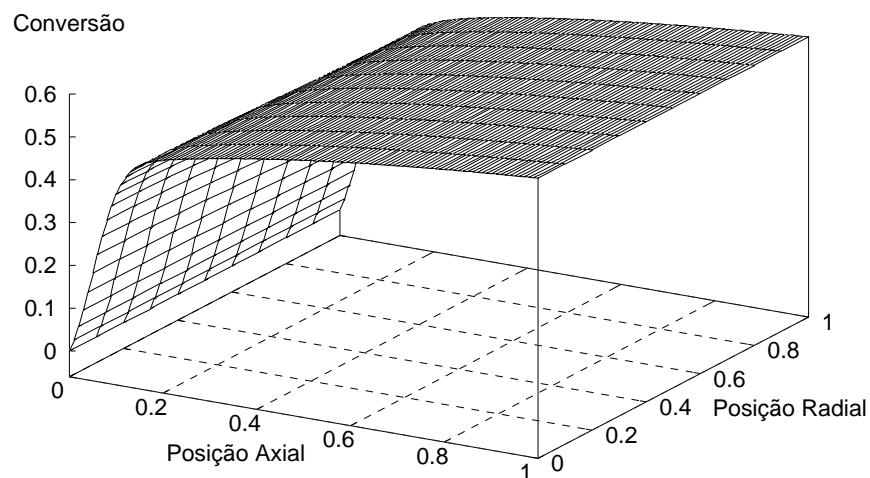


Figura B.26 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)

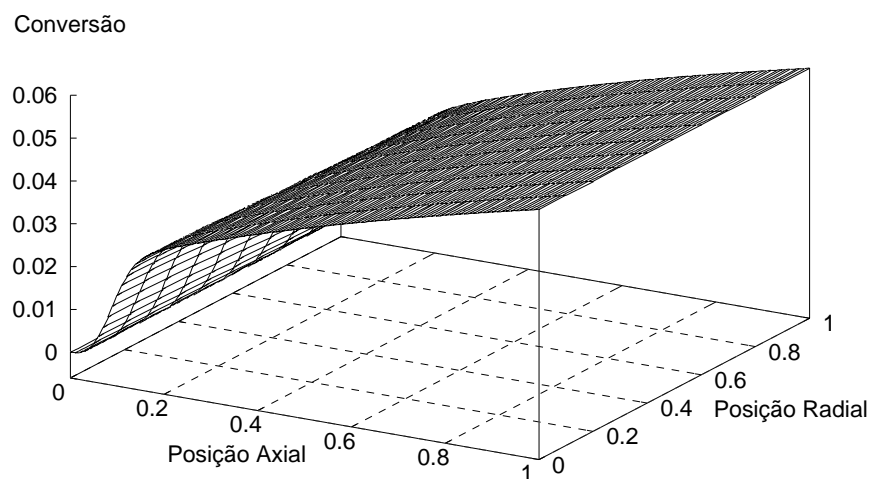


Figura B.27 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Contra-corrente)

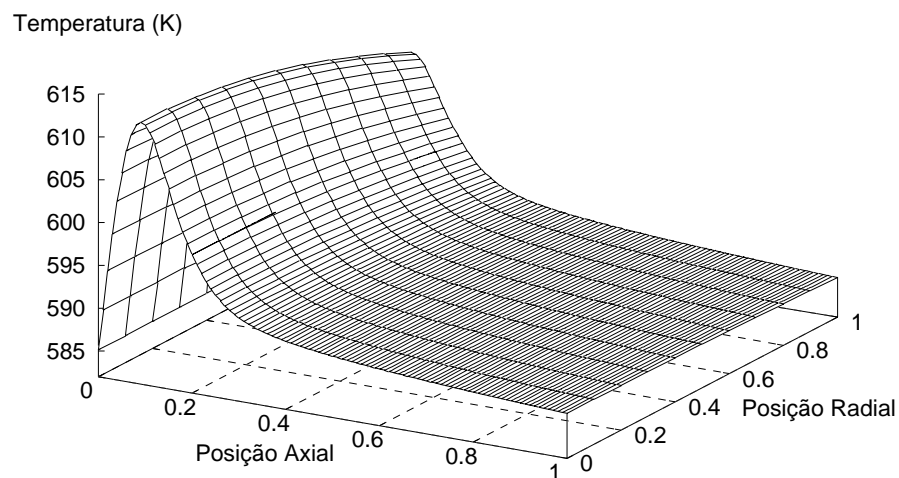


Figura B.28 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1)

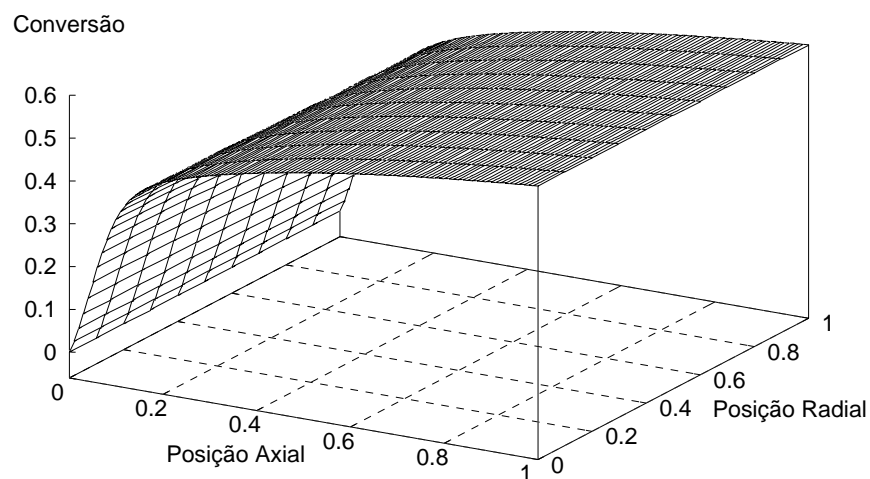


Figura B.29 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1)

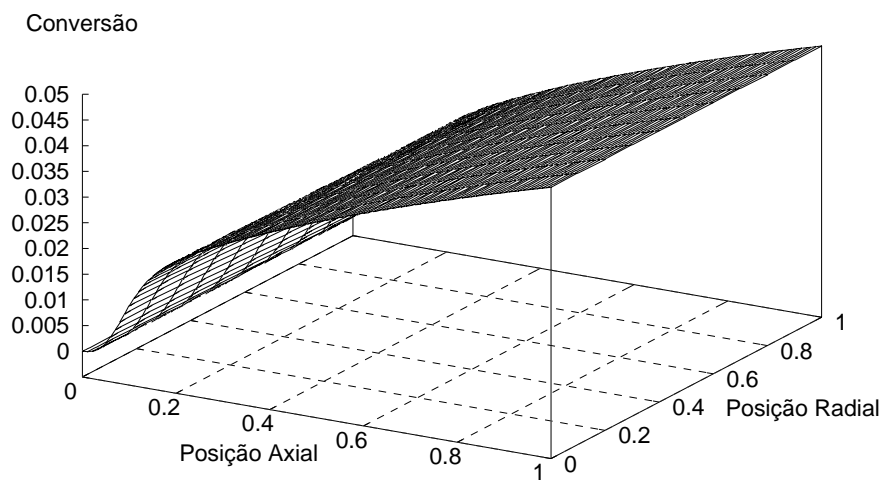


Figura B.30 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 1)

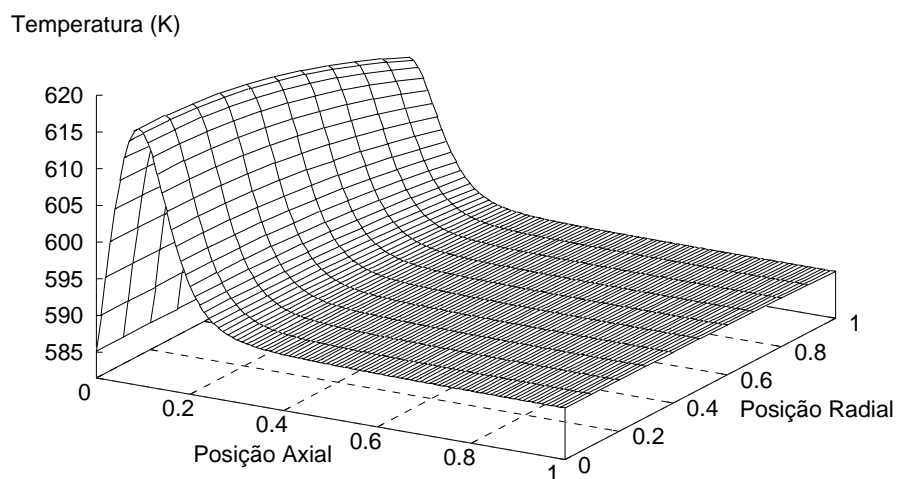


Figura B.31 Distribuição da Temperatura ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2)

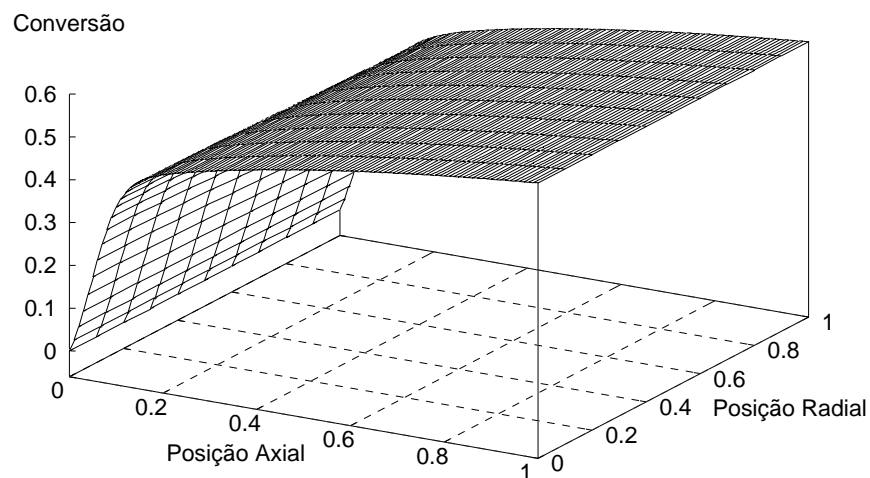


Figura B.32 Distribuição da Conversão de Etanol a Acetaldeído ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2)

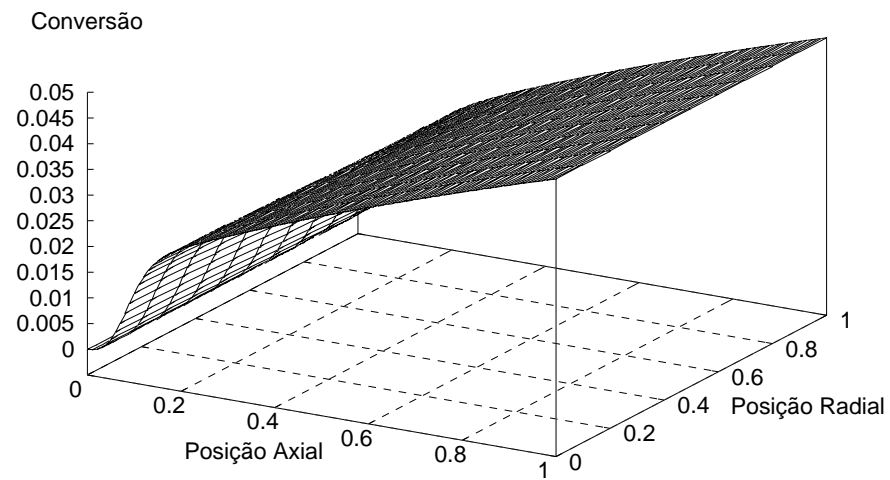


Figura B.33 Distribuição da Conversão de Etanol a CO_2 ao longo das coordenadas (r e z) do Reator (Configuração Alternativa 2)

Apêndice C

Parâmetros Operacionais e de Projeto do Reator Catalítico de Leito Fixo

C.1 Introdução

É muito comum na literatura não considerar a variação das propriedades físico-químicas e coeficientes de transferência de calor e massa ao longo do comprimento do reator, a qual pode levar à diferenças significantes nas predições do comportamento estacionário e dinâmico do reator, McGreavy e Maciel Filho (1988), Maciel Filho (1989).

As fontes da literatura para obter as correlações dos coeficientes de transferência de calor e massa, as propriedades das substâncias puras e de mistura, dos catalisadores e do fluido refrigerante foram obtidas de Moura (1984), Maciel Filho (1985), Froment e Bischoff (1990), Reid, Prausnitz e Poling (1987), Domingues (1992), Tresmondi (1995), Azeredo (1996) e Vasco de Toledo (1999).

C.2 Propriedade Radial Média para uma determinada Posição Axial

Para uma grandeza qualquer, por exemplo, T definida e contínua numa superfície S , pode-se fazer um cálculo da temperatura média, T_{med} , em S pela integração, Domingues (1992):

$$T_{med} = \frac{1}{S} \int_0^S T \, ds \quad (C.1)$$

Para uma superfície circular e $T = T(r)$, ou seja, a grandeza T é só função do raio, têm-se:

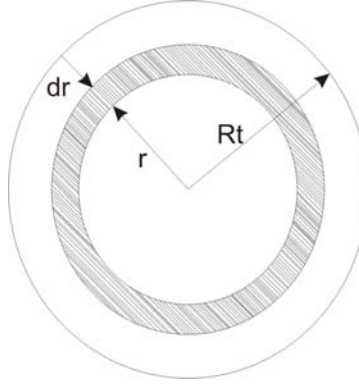


Figura C.1 Seção Transversal do Reator

Seção Transversal:

$$S = \pi R_t^2 \quad (C.2)$$

Elemento de Área:

$$dS = 2\pi r \, dr \quad (C.3)$$

$$T_{med} = \frac{1}{\pi R_t^2} \int_0^{R_t} T \, 2\pi r \, dr \quad (C.4)$$

Usando uma variável adimensional para o raio, $x = \frac{r}{R_t}$, resulta:

$$T_{med} = \frac{1}{R_t^2} \int_0^1 T \, 2(xR_t) \, d(xR_t) \quad (C.5)$$

ou finalmente

$$T_{med} = \int_0^1 T \, d(x^2) \quad (C.6)$$

Na aplicação do método da colocação ortogonal trabalhou-se com o sistema de equações diferenciais adimensionalizadas, e empregou-se uma variável radial adimensionalizada quadrática, definida por:

$$u = x^2 = \frac{r^2}{R_t^2} \quad (C.7)$$

com isso, o cálculo da grandeza média T_{med} fica:

$$T_{med} = \int_0^1 T du \quad (C.8)$$

A qual pode ser determinada utilizando os programas de quadratura apresentados por Villadsen e Michelsen (1978).

Portanto, qualquer variável radial média para uma determinada posição axial do reator catalítico de leito fixo pode ser calculado por:

$$[]_{med} = \int_0^1 [] du \quad (C.9)$$

onde $[]$ representa uma variável qualquer.

C.3 Peso Molecular da Mistura

O peso molecular da mistura é dado por Reid, Prausnitz e Poling (1987):

$$PM_g = \sum_{i=1}^n y_{média,i} PM_i \quad (C.10)$$

onde:

PM_g	Peso molecular radial médio do gás reagente	kg.kmol ⁻¹
PM_i	Peso molecular da substância i	kg.kmol ⁻¹
$y_{média,i}$	Fração molar radial média da substância i	

C.4 Viscosidade da Mistura

Para o cálculo da viscosidade de mistura utilizou-se o método interpolativo de Wilke (Reid, Prausnitz e Poling, 1987):

$$\mu_g = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (C.11)$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(PM_j PM_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{PM_i}{PM_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (C.12)$$

$$\phi_{ji} = \phi_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{PM_i}{PM_j} \right) \quad (C.13)$$

$$\mu_i = f(T) \quad (C.14)$$

onde:

μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente	kg.m ⁻¹ .h ⁻¹
μ_i	Viscosidade dinâmica da substância i	kg.m ⁻¹ .h ⁻¹
μ_j	Viscosidade dinâmica da substância j	kg.m ⁻¹ .h ⁻¹
PM_i	Peso molecular da substância i	kg.kmol ⁻¹
PM_j	Peso molecular da substância j	kg.kmol ⁻¹
y_i	Fração molar da substância i	
y_j	Fração molar da substância j	

C.5 Condutividade Térmica da Mistura

Para o cálculo da condutividade térmica de mistura utilizou-se do método interpolativo de Wassiljewa, parecido na forma com o método de Wilke (Reid, Prausnitz e Poling, 1987):

$$\lambda_g = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (C.15)$$

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(PM_j PM_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{PM_i}{PM_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (C.16)$$

$$A_{ji} = A_{ij} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right) \left(\frac{PM_i}{PM_j} \right) \quad (C.17)$$

$$\lambda_i = f(T) \quad (C.18)$$

onde:

λ_g	Condutividade térmica do gás reagente	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_i	Condutividade térmica da substância i	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente	$\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$
μ_i	Viscosidade dinâmica da substância i	$\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$
PM_i	Peso molecular da substância i	kg.kmol^{-1}
y_i	Fração molar da substância i	

C.6 Calor Específico da Mistura

O calor específico molar da mistura é dado por Reid, Prausnitz e Poling, 1987:

$$Cp_g = \sum_{i=1}^n y_i Cp_i \quad (\text{C.19})$$

$$Cp_i = f(T) \quad (\text{C.20})$$

onde:

Cp_g	Calor específico molar do gás reagente	$\text{kcal.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Cp_i	Calor específico molar da substância i	$\text{kcal.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
y_i	Fração molar da substância i	

C.7 Entalpia de Reação

A entalpia de reação padrão é dada por Reid, Prausnitz e Poling, 1987:

$$\Delta H_R^{298.15K} = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{\text{formação}_i} \quad (\text{C.21})$$

A correção de ΔH_R com a temperatura é feita através dos calores específicos molares, de acordo com:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^{298.15K} + \sum_{i=1}^5 \nu_i \int_{298.15K}^T Cp_i dT \quad (\text{C.22})$$

$$Cp_i = f(T) \quad (\text{C.23})$$

O gás tendo sido considerado ideal, a entalpia de reação é não varia com a pressão.

onde:

ΔH_R	Entalpia de reação	kcal.kmol ⁻¹
$\Delta H_R^{298.15 K}$	Entalpia de reação padrão	kcal.kmol ⁻¹
$\Delta H_{\text{formação } i}$	Entalpia de formação da espécie i pura	kcal.kmol ⁻¹
ν_i	Coeficiente estequiométrico da substância i	
Cp_i	Calor específico molar da substância i	kcal.kmol ⁻¹ .K ⁻¹

C.8 Densidade da Mistura

Utilizando a hipótese de gás ideal (Reid, Prausnitz e Poling, 1987):

$$P_{\text{média}} Vol_g = n_{\text{total}} R_{\text{un}} T_{\text{média}} = \frac{m_{\text{total}}}{PM_g} R_{\text{un}} T_{\text{média}} \quad (\text{C.24})$$

Portanto:

$$\rho_g = \frac{m_{\text{total}}}{Vol_g} = \frac{P_{\text{média}} PM_g}{R_{\text{un}} T_{\text{média}}} \quad (\text{C.25})$$

onde:

ρ_g	Massa específica radial média do gás reagente	kg.m ⁻³
m_{total}	Massa total do gás reagente	kg
n_{total}	Número total de moles do gás reagente	kmol
PM_g	Peso molecular radial médio da mistura	kg.kmol ⁻¹
$P_{\text{média}}$	Pressão radial média total do gás reagente	atm
R_{un}	Constante universal dos gases	atm.m ³ .kmol ⁻¹ .K ⁻¹
$T_{\text{média}}$	Temperatura radial média do gás reagente	K
Vol_g	Volume de gás	m ³

C.9 Difusividade Efetiva Radial

Nos processos catalíticos, há fatores que dificultam a análise da transferência de massa em termos de difusividade efetiva. Froment e Bischoff (1990) recomendam que o valor do número de Peclet mássico radial, Pe_{mr} , esteja entre 8 e 10. Fixou-se o valor 9 e usou-se a correlação com a relação de D_p/D_t como segue:

$$Pe_{mr} = 9.0 \left[1 + 19.4 \left(\frac{D_p}{D_t} \right)^2 \right] \quad (\text{C.26})$$

como:

$$Pe_{mr} = \frac{G D_p}{\rho_g D_{ef}} \quad (C.27)$$

assim:

$$D_{ef} = \frac{G D_p}{\rho_g 9.0 \left[1 + 19.4 \left(\frac{D_p}{D_t} \right)^2 \right]} \quad (C.28)$$

onde:

D_{ef}	Difusividade efetiva radial	$m^2.h^{-1}$
ρ_g	Massa específica radial média do gás reagente	$kg.m^{-3}$
D_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
G, G_i	Velocidade de fluxo mássico do gás reagente	$kg.m^{-2}.h^{-1}$
Pe_{mr}	Número de Peclet mássico radial	

C.10 Condutividade Efetiva Radial

A transferência de energia no leito fixo de partículas de catalisadores não é um processo trivial porque envolve muitos mecanismos além de uma estrutura geométrica complexa. Portanto, é conveniente usar a condutividade térmica efetiva, λ_{ef} , que engloba todas as contribuições para o transporte de energia exceto convecção por “*plug-flow*”.

Froment e Bischoff (1990) propuseram o uso de duas contribuições, estática e dinâmica, para o cálculo da condutividade térmica efetiva radial da seguinte forma:

$$\lambda_{ef} = \lambda_{ef}^{est} + \lambda_{ef}^{din} \quad (C.29)$$

A contribuição estática resulta de mecanismos de transporte de calor por irradiação e condução. Mecanismos estes que ocorrem na ausência de fluxo.

O termo estático é calculado da seguinte maneira:

$$\frac{\lambda_{ef}^{est}}{\lambda_g} = \varepsilon \left(1 + \beta \frac{D_p \alpha_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{\beta (1 - \varepsilon)}{\frac{1}{\phi} + \frac{\alpha_{rs} D_p}{\lambda_g} + \gamma \frac{\lambda_g}{\lambda_s}} \quad (C.30)$$

$$\alpha_{rv} = \frac{0.227 \times 10^{-3}}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \frac{1-p}{p}} \left(\frac{T + 273.15}{100} \right)^3 \quad (C.31)$$

$$\alpha_{rs} = 0.227 \times 10^{-3} \frac{p}{2-p} \left(\frac{T + 273.15}{100} \right)^3 \quad (C.32)$$

$$\gamma = \frac{2}{3} \quad (C.33)$$

onde:

λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial	kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹
$\lambda_{ef}^{est}, \lambda_{ef}^{din}$	Condutividade térmica estática e dinâmica	kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹
λ_g, λ_s	Condutividade térmica do gás reagente e do sólido	kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹
ε	porosidade	
D_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
β	Coeficiente que depende da geometria da partícula e da densidade do leito, compreendido entre 0.9 e 1.0	
α_{rv}	Coeficiente de radiação entre vazios	kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹
α_{rs}	Coeficiente de radiação entre partículas	kcal.m ⁻² .h ⁻¹ .K ⁻¹
p	Emissividade térmica do sólido	
ϕ	Depende da densidade do leito, Froment e Bischoff (1990), Domingues (1992)	

A contribuição dinâmica surge exclusivamente do transporte no fluido e é a manifestação de transporte energético que corresponde ao transporte de massa por mistura descrito pela difusividade efetiva radial. Quando a analogia entre transferência de massa e calor é completa, a relação abaixo pode ser escrita:

$$\lambda_{ef}^{din} = \lambda_g \psi Pr_g Re_g \quad (C.34)$$

$$\psi = \frac{0.14}{1 + 46 \left(\frac{D_p}{D_t} \right)^2} \quad (C.35)$$

$$Re_g = \frac{GD_p}{\mu_g} \quad (C.36)$$

$$Pr_g = \frac{Cp_g \mu_g}{\lambda_g} \quad (C.37)$$

onde:

$\lambda_{ef}^{din}, \lambda_g$	Condutividade dinâmica e do gás reagente	kcal.m ⁻¹ .h ⁻¹ .K ⁻¹
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente	kg.m ⁻¹ .h ⁻¹
Cp_g	Calor específico mássico do gás reagente	kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹
D_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
G, G	Velocidade de fluxo mássico do gás reagente	kg.m ⁻² .h ⁻¹
Pr_g	Número de Prandtl do gás reagente	
Re_g	Número de Reynolds do gás reagente	

C.11 Coeficiente de Convecção na Parede Interna

Com relação ao coeficiente de convecção interno fez-se uso das correlações utilizadas por Domingues (1992):

$$\text{Para } 0.003 < \frac{D_p}{D_t} < 0.03 \quad \text{com } H = \frac{D_p}{D_t} :$$

$$\frac{\alpha_{wi} D_t}{\lambda_g} = f^* D_t^{0.17} \left(\frac{D_t G}{\mu_g} \right)^{0.83} Pr_g \quad (C.38)$$

$$f^* = 0.116439 + 24.74203 H - 1452.025 H^2 + 24074 H^3 - 0.00013 H^{-1} \quad (C.39)$$

$$\text{Para } \frac{D_p}{D_t} \geq 0.03 :$$

$$Nu_p = 0.03455 Re_p + 5.80664 \quad (C.40)$$

$$Nu_p = \frac{\alpha_{wi} D_p}{\lambda_g} \quad (C.41)$$

$$Re_p = \frac{D_p G}{\mu_g} \quad (C.42)$$

onde:

α_{wi}	Coeficiente de filme na parede interna	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_g	Condutividade do gás reagente	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente	$\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$
Cp_g	Calor específico mássico do gás reagente	$\text{kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
D_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
G, G_i	Velocidade de fluxo mássico do gás reagente	$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$

C.12 Temperatura de Parede

No cálculo do coeficiente de filme externo serão desprezados os efeitos da diferença de viscosidades do refrigerante entre a temperatura de parede e a temperatura do seio do fluido, com isso tem-se um cálculo direto da temperatura de parede. Sejam os fluxos de calor através da parede dos tubos do reator:

$$q_{int} = \frac{Q}{A_{int}} = -\lambda_{ef} \frac{dT}{dr} \quad (C.43)$$

$$q_{int} = \frac{Q}{A_{int}} = \alpha_{wi}(T - T_w) \quad (C.44)$$

$$q_{ext} = \frac{Q}{A_{ext}} = \alpha_{we}(T_w - T_R) \quad (C.45)$$

Assim,

$$\alpha_{wi}(T - T_w)Dt = \alpha_{we}(T_w - T_R)(Dt + 2e) \quad (C.46)$$

resultando:

$$T_w = \frac{\left[\frac{\alpha_{wi}T + \alpha_{we}T_R(Dt + 2e)}{Dt} \right]}{\left[\frac{\alpha_{wi} + \alpha_{we}(Dt + 2e)}{Dt} \right]} \quad (C.47)$$

onde:

α_{wi}	Coeficiente de filme na parede interna	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α_{we}	Coeficiente de filme na parede externa	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva radial	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
A_{int}	Área de transferência de calor do lado do leito	m^2
A_{ext}	Área de transferência de calor do lado do refrigerante	m^2
A_{medl}	Área de transferência de calor média logarítmica	
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
e	Espessura do tubo do reator	m
q_{int}, q_{ext}	Fluxo de calor	$\text{kcal. m}^{-2}.\text{h}^{-1}$
Q	Taxa de transferência de calor	kcal.h^{-1}
T_w	Temperatura de parede do tubo	K

C.13 Coeficiente Global de Transferência de Calor

O coeficiente global de transferência de calor (U) é definido por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{e}{\lambda_t} \frac{A_{leit}}{A_{medl}} + \frac{1}{\alpha_{we}} \frac{A_{leit}}{A_{refr}} \quad (\text{C.48})$$

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_{wi}} + \frac{D_t}{8\lambda_{er}} \quad (\text{C.49})$$

$$\alpha_{we} = \frac{Nu_R \lambda_R}{Dc_{eq}} \quad (\text{C.50})$$

$$Nu_R = 0,036(Re_c)^{0,8} (Pr_R)^{0,33} \left(\frac{Zx_l}{Dc_{eq}} \right) \quad (\text{C.51})$$

$$Pr_R = \frac{Cp_R \mu_R}{\lambda_R} \quad (\text{C.52})$$

$$Re_c = \frac{4\rho_R u_r Dc_{eq}}{\pi [Dc^2 - (Dt + 2e)^2] \mu_R} \quad (\text{C.53})$$

$$A_{medl} = \frac{(A_{int} - A_{ext})}{\ln \left(\frac{A_{int}}{A_{ext}} \right)} \quad (\text{C.54})$$

$$A_{ext} = \pi(Dt + 2e)L \quad (C.55)$$

$$A_{int} = \pi DtL \quad (C.56)$$

onde:

α_{wi}	Coeficiente de filme na parede interna	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α_{we}	Coeficiente de filme na parede externa	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_{ef}	Condutividade efetiva radial	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_R	Condutividade térmica do refrigerante	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
λ_t	Condutividade térmica do material do tubo	$\text{kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
ρ_R	Massa específica do refrigerante	kg.m^{-3}
μ_g	Viscosidade dinâmica do gás reagente	$\text{kg.m}^{-1}.\text{h}^{-1}$
A_{int}	Área de transferência de calor do lado do leito	m^2
A_{ext}	Área de transferência de calor do lado do refrigerante	m^2
A_{medl}	Área de transferência de calor média logarítmica	
Cp_R	Calor específico do fluido refrigerante	$\text{kcal.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
D_{ceq}	Diâmetro equivalente da carcaça	m
D_t	Diâmetro interno do tubo do reator	m
e	Espessura do tubo do reator	m
L	Comprimento do reator	m
Nu_R	Número de Nusselt	
Pr_R	Número de Prandtl	
Re_c	Número de Reynolds do Refrigerante	
U	Coeficiente global de transferência de calor	$\text{kcal.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{K}^{-1}$
u_R	Velocidade do fluido refrigerante	m/h

C.14 Propriedades do Catalisador

Tabela C.1 Propriedades do Catalisador

Catalisador de Fe-Mo	Catalisador de Cobre-Oxidado
$Cp_s = 0.15 \text{ (kcal.kgcat}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$Cp_s = 0.0924 \text{ (kcal.kgcat}^{-1}.\text{K}^{-1})$
$\rho_s = 3857 \text{ (kgcat.m}^{-3})$	$\rho_s = 8920 \text{ (kgcat.m}^{-3})$
$\rho_B = 2314 \text{ (kgcat.m}^{-3})$	$\rho_B = 5260 \text{ (kgcat.m}^{-3})$

onde:

Cp_s	Calor específico do catalisador	kcal.kgcat ⁻¹ .K ⁻¹
ρ_s	Densidade do catalisador	kgcat.m ⁻³
ρ_B	Densidade aparente do leito	kgcat.m ⁻³

C.15 Parâmetros Operacionais e de Projeto do Reator Catalítico de Leito Fixo

- Reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo:

Tabela C.2 Parâmetros utilizados na simulação em estado estacionário para a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo

Parâmetros	Inferior	Padrão	Superior
Tfo	425,15 (K)	435,15 (K)	445,15 (K)
Tro	425,15 (K)	435,15 (K)	445,15 (K)
R	20	25	30
u_R	42 (m/h)	72 (m/h)	102 (m/h)
G, G_i	2500 (kg/m ² h)	4500 (kg/m ² h)	6500 (kg/m ² h)
Po	0,7 (atm)	1,0 (atm)	1,4 (atm)
Dt	0,014 (m)	0,017 (m)	0,021 (m)
Dp	0,0015 (m)	0,0020 (m)	0,0030 (m)
ε	0,35	0,40	0,50
L	0,5 (m)	1 (m)	2(m)
z^1	0,5 (m)	0,1 (m)	0,2 (m)

¹ Este parâmetro só deve ser considerado para as configurações Alternativas 1 e 2, no qual existe a variação de entrada e saída do fluido refrigerante, respectivamente.

- **Reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Cobre oxidado:**

Tabela C.3 Parâmetros utilizados na simulação em estado estacionário para a reação de oxidação catalítica do etanol a acetaldeído sobre catalisador de Cobre oxidado

Parâmetros	Inferior	Padrão	Superior
T_{fo}	575,15 (K)	585,15 (K)	595,15 (K)
T_{ro}	580,15 (K)	585,15 (K)	590,15 (K)
R	-	28	-
u_R	-	72 (m/h)	-
G, G_i	3500 (kg/m ² h)	4500 (kg/m ² h)	5500 (kg/m ² h)
P_o	-	1,0 (atm)	-
Dt	0,017 (m)	0,020 (m)	0,023 (m)
Dp	0,0017 (m)	0,0020 (m)	0,0023 (m)
ε	-	0,40	-
L	-	1 (m)	-
z^2	-	0,2(m)	-

² Este parâmetro só deve ser considerado para as configurações Alternativas 1 e 2, no qual existe a variação de saída e entrada do fluido refrigerante, respectivamente.